Pubblicazione bimensile. *Roma 4 luglio 1909.* **N. 1.**

ATTI

DELLA

REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCVI.

1909

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

Volume XVIII.° — Fascicolo 1°

2° SEMESTRE.

Comunicazioni pervenute all'Accademia sino al 4 luglio 1909.

ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1909

ESTRATTO DAL REGOLAMENTO INTERNO

PER LE PUBBLICAZIONI ACCADEMICHE

I.

Col 1892 si è iniziata la *Serie quinta* delle pubblicazioni della R. Accademia dei Lincei. Inoltre i *Rendiconti* della nuova serie formano una pubblicazione distinta per ciascuna delle due Classi. Per i *Rendiconti* della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali valgono le norme seguenti:

1. I *Rendiconti* della Classe di scienze fisiche matematiche e naturali si pubblicano regolarmente due volte al mese; essi contengono le Note ed i titoli delle Memorie presentate da Soci e estranei, nelle due sedute mensili dell'Accademia, nonchè il bollettino bibliografico.

Dodici fascicoli compongono un volume, due volumi formano un'annata.

2. Le Note presentate da Soci o Corrispondenti non possono oltrepassare le 12 pagine di stampa. Le Note di estranei presentate da Soci, che ne assumono la responsabilità, sono portate a 6 pagine.

3. L'Accademia dà per queste comunicazioni 75 estratti gratis ai Soci e Corrispondenti, e 50 agli estranei · qualora l'autore ne desideri un numero maggiore, il sovrappiù della spesa è posta a suo carico.

4. I *Rendiconti* non riproducono le discussioni verbali che si fanno nel seno dell'Accademia; tuttavia se i Soci, che vi hanno preso parte, desiderano ne sia fatta menzione, essi sono tenuti a consegnare al Segretario, seduta stante, una Nota per iscritto.

II.

1. Le Note che oltrepassino i limiti indicati al paragrafo precedente, e le Memorie propriamente dette, sono senz'altro inserite nei Volumi accademici se provengono da Soci o da Corrispondenti. Per le Memorie presentate da estranei, la Presidenza nomina una Commissione la quale esamina il lavoro e ne riferisce in una prossima tornata della Classe.

2. La relazione conclude con una delle seguenti risoluzioni. - *a*) Con una proposta di stampa della Memoria negli Atti dell'Accademia o in sunto o in esteso, senza pregiudizio dell'art. 26 dello Statuto. - *b*) Col desiderio di far conoscere taluni fatti o ragionamenti contenuti nella Memoria. - *c*) Con un ringraziamento all'autore. - *d*) Colla semplice proposta dell'invio della Memoria agli Archivi dell'Accademia.

3. Nei primi tre casi, previsti dall'art. precedente, la relazione è letta in seduta pubblica nell'ultimo in seduta segreta.

4. A chi presenti una Memoria per esame è data ricevuta con lettera, nella quale si avverte che i manoscritti non vengono restituiti agli autori, fuorchè nel caso contemplato dall'art. 26 dello Statuto.

5. L'Accademia dà gratis 75 estratti agli autori di Memorie, se Soci o Corrispondenti, 50 se estranei. La spesa di un numero di copie in più che fosse richiesto, è messa a carico degli autori.

ATTI

DELLA

REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCVI.

1909

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XVIII.

2° SEMESTRE.

ROMA
TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1909

RENDICONTI

DELLE SEDUTE

DELLA REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

MEMORIE E NOTE

DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

Comunicazioni pervenute all'Accademia sino al 4 luglio 1909.

Matematica. — *Sopra la teoria dei moduli di forme algebriche.* Nota 3ª del Socio E. BERTINI.

Nella introduzione alla Nota 2ª (¹) si è accennato ad un teorema del piano, più generale di quello che fu esteso ad S_r nel n. 4 della Nota stessa. Qui si estende pure ad S_r quel teorema generale deducendolo, con semplici considerazioni, appunto dal caso particolare del detto n. 4.

1. Si vuole cioè dimostrare il seguente teorema:

Se r ipersuperficie $F_1, F_2, \dots, F_r$ *hanno soltanto punti* P_i *comuni che sieno* $(s_1^{(i)} s_2^{(i)} \dots s_r^{(i)} \alpha^{(i)})$ *ed* F *è una tale ipersuperficie che per ciascun punto* P_i *esistano ipersuperficie* $B^{(i)}, A_1^{(i)}, \dots, A_r^{(i)}$ *di ordini opportuni e delle quali* $B^{(i)}$ *non passi per* P_i, *così che la ipersuperficie*

$$B^{(i)}F + A_1^{(i)}F_1 + A_2^{(i)}F_2 + \cdots + A_r^{(i)}F_r = 0 \tag{1}$$

abbia in P_i *la moltiplicità*

$$\sigma^{(i)} = \alpha^{(i)} - s_1^{(i)} s_2^{(i)} \dots s_r^{(i)} + s_1^{(i)} + s_2^{(i)} + \cdots + s_r^{(i)} - r + 1 ,$$

la F *appartiene al modulo delle* $F_1, F_2, \dots, F_r$.

Premesso che nella (1) la $B^{(i)}$ si può immaginare di ordine tanto alto quanto si vuole, bastando a tale scopo di moltiplicare la (1) per una forma

(¹) Nel n. 1 di questa Nota 2ª deve scriversi sempre $s_1^{(1)}, s_2^{(1)}, \dots, s_r^{(1)}$ invece di $s_1, s_2, \dots, s_r$.

generica, osserviamo poi che si può anche ritenere che la stessa ipersuperficie $B^{(i)}$ non passi per *alcun* punto P_i. Così se $B^{(1)}$, ad es., che non passa per P_1 secondo l'enunciato del teorema, passasse per alcuni degli altri punti P_i, aggiungeremmo al primo membro della (1), fattovi $i=1$, un prodotto $\beta^{(1)}F$, essendo $\beta^{(1)}$ una ipersuperficie (composta, ad es., di coni ed iperpiani) d'ordine opportunamente alto (eguale all'ordine di $B^{(1)}$), così che essa abbia in P_1 la moltiplicità $\sigma^{(1)}$ (almeno), non passi per alcuno dei detti punti P_i, pei quali passa $B^{(1)}$, e passi per i rimanenti, pei quali non passa $B^{(1)}$. Allora è evidente che la $B^{(1)}+\beta^{(1)}$, che viene a comparire nella (1) invece di $B^{(1)}$, è una ipersuperficie che non passa per alcun punto P_i.

Oltre a ciò, possiamo supporre tutte le $B^{(i)}$ eguali, il che, se non fosse, si ottiene moltiplicando la (1) per il prodotto $B^{(1)} \ldots B^{(i-1)} . B^{(i+1)} \ldots$

Sicchè, senza alcuna limitazione, l'ipotesi del teorema equivale a questa altra, che per ogni punto P_i si abbia una ipersuperficie

$$BF + A_1^{(i)}F_1 + A_2^{(i)}F_2 + \cdots + A_r^{(i)}F_r = 0 \tag{2}$$

avente in esso moltiplicata $\sigma^{(i)}$, *essendo* B *una stessa ipersuperficie per tutti i punti* P_i, *la quale non passa per alcuno di questi punti.*

Prendasi, in relazione a ciascun punto P_i, una ipersuperficie Φ_i (composta, ad es., di coni) di ordine abbastanza elevato (il medesimo per tutti i punti P_i), la quale non passi per il punto P_i ed abbia in ogni altro punto P_i la moltiplicità $\sigma^{(i)}$. La ipersuperficie che si ottiene moltiplicando la (2) per Φ_i soddisfa manifestamente alla condizione del teorema del n. 4 (Nota 2ª): onde la ipersuperficie

$$\Phi_i(BF + A_1^{(i)}F_1 + \cdots + A_r^{(i)}F_r) = 0$$

appartiene al modulo $(F_1F_2 \ldots F_r)$. Segue che a questo modulo appartiene anche la

$$\Phi_i BF = 0$$

ed anche, sommando tutte queste equazioni, la ipersuperficie

$$F . B(\Phi_1 + \Phi_2 + \cdots) = 0 .$$

Ma, per la scelta fatta delle Φ_i, la ipersuperficie data dalla somma fra le parentesi non passa per alcuno dei punti P_i: e però, ciò essendo anche per la ipersuperficie B, dalla precedente segue, in virtù di un teorema noto [1], che F appartiene al modulo $(F_1 F_2 \ldots F_r)$: c. d. d.

[1] Severi, *Su alcune proprietà...*, n, 4, già citato nella Nota 1ª.

2. Con considerazione analoga a quella del n. 5 della Nota 2ª si trova, come estensione del precedente teorema, quest'altro: *Se* $h(< r)$ *ipersuperficie* $F_1, F_2, \dots, F_h$ *si segano in una* Φ_{r-h} *qualsiasi e per ciascuna sua parte irriducibile, che sia* $(s_1 s_2 \dots, s_h \alpha)$, *esistono ipersuperficie* $B, A_1, \dots, A_h$, *delle quali* B *non contenga quella parte, così che la ipersuperficie*

$$BF + A_1 F_1 + \cdots + A_h F_h = 0 \tag{3}$$

abbia la parte stessa multipla secondo il numero

$$\alpha - s_1 s_2 \dots s_h + s_1 + s_2 + \cdots + s_h - h + 1\,, \tag{4}$$

F *appartiene al modulo* $(F_1 F_2 \dots F_h)$.

3. Infine si può trarre dai due teoremi precedenti il seguente: *Se* $h(\leq r)$ *ipersuperficie* $F_1, F_2, \dots, F_h$ *si segano in una* Φ_{r-h} *qualsiasi e per ciascuna sua parte irriducibile (o punto se* $r = h$*), che sia* $(s_1 s_2 \dots s_h \alpha)$, *esistono ipersuperficie* $B, A_1, \dots, A_h$, *delle quali* B *non contenga quella parte, così che la ipersuperficie* (3) *passi comunque per la parte stessa,* F^σ *appartiene al modulo* $(F_1 F_2 \dots F_h)$, *essendo* σ *non minore del massimo dei numeri* (4).

Infatti, elevando ciascuna (3) alla potenza σ, si hanno evidentemente per F^σ le ipotesi dei teoremi dei n. 1, 2.

Matematica. — *Sull'integrazione dell'equazione* $\Delta^{2i} U = 0$ *per le aree piane.* Nota del Corrispondente G. Lauricella.

Nella mia comunicazione al IV Congresso internazionale dei Matematici (Roma, 6-11 aprile 1908) indicavo un metodo atto a integrare l'equazione $\Delta^{2i} U = 0$, per dati valori al contorno di U e delle sue derivate normali dei primi $i - 1$ ordini, ed equazioni ancora più generali. Ivi limitavo i miei calcoli, per dimostrare il teorema di esistenza, al caso di $i = 3$ e delle *tre* dimensioni; però essi possono estendersi al caso di i qualsiasi e di un numero qualunque di dimensioni. Il detto metodo è la generalizzazione di quello che avevo dato circa un anno prima per il caso di $i = 2$ e delle *tre* dimensioni [1].

Ancora prima della pubblicazione di questo caso, ero in possesso, per $i = 2$ e per le *due* dimensioni, di un metodo del tutto diverso e più diretto, pubblicato ora nel vol. 32 degli Acta Mathematica [2]. Questo metodo, che caratterizza il caso delle *due* dimensioni e che suggerisce l'estensione di

[1] *Sull'integrazione dell'equazione* $\Delta^4 V = 0$. Rend. Acc. Lincei, vol. XVI, 2° sem.

[2] *Sur l'intégration de l'équation relative à l'équilibre des plaques élastiques encastrées.*

concetti notorii nella teoria delle funzioni armoniche sul piano [1], si generalizza al caso di i qualsiasi.

Mi limito qui a comunicare i punti essenziali di tale generalizzazione, riserbandomi di svilupparne i dettagli in una prossima Memoria.

Teoremi di trasformazione.

1. Sia C una linea piana chiusa, la quale non si intersechi. Riferiamo i punti di C ad un sistema di assi cartesiani ortogonali x, y; ed indichiamo con σ l'area piana finita limitata da C, con σ' l'area piana infinita pure limitata da C, con s l'arco variabile della curva C, contato a partire da un punto fisso arbitrario, e con n la normale nei punti di C. In ogni punto di C possiamo fissare la direzione positiva della normale n e la direzione positiva della tangente in modo che, posto:

$$\lambda = \cos \widehat{nx} = \frac{dx}{dn} \quad , \quad \mu = \cos \widehat{ny} = \frac{dy}{dn} ,$$

risulti:

$$\cos \widehat{sx} = \frac{dx}{ds} = \mu \quad , \quad \cos \widehat{sy} = \frac{dy}{ds} = -\lambda . \tag{1}$$

Introdotte le notazioni:

$$\frac{d^t}{dn^t} = \frac{\partial^t}{\partial x^t}\lambda^t + \binom{t}{1}\frac{\partial^t}{\partial x^{t-1}\partial y}\lambda^{t-1}\mu + \cdots + \binom{t}{t-1}\frac{\partial^t}{\partial x\,\partial y^{t-1}}\lambda\mu^{t-1} + \frac{\partial^t}{\partial y^t}\mu^t ,$$

$$\frac{d^t}{ds^t} = \frac{\partial^t}{\partial x^t}\left(\frac{dx}{ds}\right)^t + \binom{t}{1}\frac{\partial^t}{\partial x^{t-1}\partial y}\left(\frac{dx}{ds}\right)^{t-1}\frac{dy}{ds} + \cdots +$$
$$+ \binom{t}{t-1}\frac{\partial^t}{\partial x\,\partial y^{t-1}}\frac{dx}{ds}\left(\frac{dy}{ds}\right)^{t-1} + \frac{\partial^t}{\partial y^t}\left(\frac{dy}{ds}\right)^t ,$$

si ha per una funzione qualsiasi $U(x, y)$ che *i valori nei punti di* C *di* $\frac{\partial^{i-1}U}{\partial x^{i-1}}, \frac{\partial^{i-1}U}{\partial x^{i-2}\partial y}, \dots, \frac{\partial^{i-1}U}{\partial y^{i-1}}$ *si possono esprimere linearmente ed omogeneamente per mezzo di* $\frac{d^{i-1}U}{ds^{i-1}}, \frac{d^{i-2}}{ds^{i-2}}\left(\frac{dU}{dn}\right), \dots, \frac{d^{i-1}U}{dn^{i-1}}$.

2. Date ad arbitrio i funzioni dei punti di C: $\alpha_1(s), \alpha_2(s), \dots, \alpha_i(s)$, e posto: $U = \alpha_1(s), \frac{dU}{dn} = \alpha_1(s), \dots, \frac{d^{i-1}U}{dn^{i-1}} = \alpha_i(s)$, si indichino rispettivamente con $a_1(s), a_2(s), \dots, a_i(s)$ i valori nei punti di C di

$$\frac{\partial^{i-1}U}{\partial x^{i-1}}, \frac{\partial^{i-1}U}{\partial x^{i-2}\partial y}, \dots, \frac{\partial^{i-1}U}{\partial y^{i-1}} .$$

[1] Simile osservazione può farsi ancora per equazioni più generali. Cfr. ad es. Lauricella, *Sulle equazioni della deformazione delle piastre elastiche cilindriche*, § 5, Rend. Acc. Lincei, vol. XIV, 1° sem.

Sia $U_1(x, y)$ integrale delle equazioni:

$$(2)\quad \begin{cases} \text{(nei punti di } \sigma \text{ o di } \sigma') \quad \Delta^{2i} U_1 = 0, \\ \text{(nei punti di C)} \quad \dfrac{\partial^{i-1} U_1}{\partial x^{i-1}} = a_1(s), \quad \dfrac{\partial^{i-1} U_1}{\partial x^{i-2} \partial y} = a_2(s), \ldots, \dfrac{\partial^{i-1} U_1}{\partial y^{i-1}} = a_i(s). \end{cases}$$

Se $P(x, y)$ è un polinomio qualsiasi di grado $i-2$ in x, y, l'espressione:

$$U'(x, y) = U_1(x, y) + P(x, y)$$

sarà pure un integrale delle equazioni (2); e si dimostra che *si può determinare il polinomio* $P(x, y)$ *in modo che nei punti di* C *risulti*:

$$U' = \alpha_1(s), \frac{dU'}{dn} = \alpha_2(s), \ldots, \frac{d^{i-1}U'}{dn^{i-1}} = \alpha_i(s).$$

Quindi *l'integrazione delle equazioni*:

$$(2)' \quad \begin{cases} \text{(nei punti di } \sigma \text{ o di } \sigma') \quad \Delta^{2i} U = 0, \\ \text{(nei punti di C)} \quad U = \alpha_1(s), \dfrac{dU}{dn} = \alpha_2(s), \ldots, \dfrac{d^{i-1}U}{dn^{i-1}} = \alpha_i(s) \end{cases}$$

si può fare dipendere dall'integrazione delle equazioni (2).

3. Posto:

$$u_1(x, y) = \frac{\partial^{i-1} U_1}{\partial x^{i-1}}, u_2(x, y) = \frac{\partial^{i-1} U_1}{\partial x^{i-2} \partial y}, \ldots, u_i(x, y) = \frac{\partial^{i-1} U_1}{\partial y^{i-1}},$$

$$\theta = \frac{\partial^{i-1} u_1}{\partial x^{i-1}} + \binom{i-1}{1} \frac{\partial^{i-1} u_2}{\partial x^{i-2} \partial y} + \cdots + \binom{i-1}{i-2} \frac{\partial^{i-1} u_{i-1}}{\partial x \, \partial y^{i-2}} + \frac{\partial^{i-1} u_i}{\partial y^{i-1}},$$

risulterà dalle (2):

$$(A) \quad \begin{cases} \left(\begin{array}{l}\text{nei punti di } \sigma \\ \text{o di } \sigma'\end{array}\right) \begin{array}{l} (3) \quad \dfrac{\partial u_1}{\partial y} = \dfrac{\partial u_2}{\partial x}, \dfrac{\partial u_2}{\partial y} = \dfrac{\partial u_3}{\partial x}, \ldots, \dfrac{\partial u_{i-1}}{\partial y} = \dfrac{\partial u_i}{\partial x}, \\ (4) \quad \Delta^2 \theta = 0, \end{array} \\ \text{(nei punti di C)} \quad u_1 = a_1(s), u_2 = a_2(s), \ldots, u_i = a_i(s). \end{cases}$$

Le equazioni (3), nel caso dell'area finita σ, dànno come conseguenza le $\dfrac{i(i-1)}{2}$ condizioni:

$$(5) \quad \int_C \left\{ a_r \cos^t \widehat{sx} + \binom{t}{1} a_{r+1} \cos^{t-1} \widehat{sx} \,.\, \cos \widehat{sy} + \cdots + a_{r+t} \cos^t \widehat{sy} \right\} ds = 0,$$

$$(t = 1, 2, \ldots, i-1 \; ; \; r = 1, 2, \ldots, i-t)$$

le quali sono necessarie e sufficienti per la monodromia della funzione U_1 e delle sue derivate dei primi $i-2$ ordini.

Sussiste il seguente teorema: *l'integrazione delle equazioni* (2) *si può ricondurre all'integrazione delle equazioni* (A), *e viceversa.*

Teoremi di unicità.

4. Posto:

$$\theta_t = \frac{\partial u_t}{\partial x} + \frac{\partial u_{t+1}}{\partial y},$$

risulta dalle (3):

$$\frac{\partial \theta_t}{\partial y} = \frac{\partial \theta_{t+1}}{\partial x}.$$

Introduciamo le $i-1$ funzioni $v_1, v_2, \dots, v_{i-1}$ ([1]) determinate dalle equazioni:

$$(6)\quad (i-1)\frac{\partial \theta_t}{\partial y} = (i-1)\frac{\partial \theta_{t+1}}{\partial x} = (-1)^t (i-t-1)\frac{\partial v_{i-t-1}}{\partial y} + (-1)^t t \frac{\partial v_{i-t}}{\partial x},$$

$$(t = 0, 1, 2, \dots, i-1)$$

le quali, come si può provare, *equivalgono ad un sistema completamente integrabile*. Dalle (3) e dalle (6) risulta:

$$\left(\begin{matrix}\text{nei punti di } \sigma \\ \text{o di } \sigma'\end{matrix}\right) \binom{i-1}{t-1} \Delta^2 u_t + (-1)^t \binom{i-2}{t-1} \frac{\partial v_{i-t}}{\partial y} + $$
$$+ (-1)^t \binom{i-2}{t-2} \frac{\partial v_{i-t+1}}{\partial x} = 0.$$

Da queste equazioni, introducendo convenienti coefficienti costanti $b_{t,r}$, e facendo percorrere all'indice p tutti i numeri dispari non superiori ad i, all'indice q tutti i numeri pari non superiori ad i, si ottiene, mediante opportune integrazioni per parti,

$$(7)\quad 0 = \int_\sigma \Bigg[\left\{ \Sigma_p (-1)^{\frac{p-1}{2}} \binom{i-1}{p-1} \frac{\partial u_p}{\partial x} + \Sigma_q (-1)^{\frac{q}{2}} \binom{i-1}{q-1} \frac{\partial u_q}{\partial y} \right\}^2 +$$
$$+ \left\{ \Sigma_p (-1)^{\frac{p-1}{2}} \binom{i-1}{p-1} \frac{\partial u_p}{\partial y} - \Sigma_q (-1)^{\frac{q}{2}} \binom{i-1}{q-1} \frac{\partial u_q}{\partial x} \right\}^2 \Bigg] d\sigma +$$
$$+ \int_C \sum_{1}^{i}{}_t\, u_t X_t \, ds,$$

([1]) Queste v rappresentano un'estensione del concetto di *funzione armonica coniugata.*

dove:

$$(8)\quad X_t = \binom{i-1}{t-1}\frac{du_t}{dn} + \Sigma_r(-1)^{\frac{t+r+1}{2}}\left\{b_{tr} \pm \binom{i-1}{t-1}\binom{i-1}{r-1}\right\}\frac{du_r}{ds} + $$
$$+ (-1)^t\left\{\binom{i-2}{t-1} v_{i-t}\cos\widehat{ny} + \binom{i-2}{t-2} v_{i-t+1}\cos\widehat{nx}\right\},$$

intendendo di prendere il segno $+$ e di estendere il sommatorio Σ_r a tutti i numeri pari non superiori ad i per t dispari, di prendere il segno $-$ e di estendere il detto sommatorio a tutti i numeri dispari non superiori ad i per t pari.

Una formola $(7)'$ perfettamente analoga alla (7) si ha per l'area infinita σ'.

5. Si consideri il sistema (B) di equazioni formato dalle (3), (4) e dalle altre:

$$(9)\quad \begin{cases} \Sigma_p(-1)^{\frac{p-1}{2}}\binom{i-1}{p-1}\dfrac{\partial u_p}{\partial x} + \Sigma_q(-1)^{\frac{q}{2}}\binom{i-1}{q-1}\dfrac{\partial u_q}{\partial y} = 0, \\ \Sigma_p(-1)^{\frac{p-1}{2}}\binom{i-1}{p-1}\dfrac{\partial u_p}{\partial y} - \Sigma_q(-1)^{\frac{q}{2}}\binom{i-1}{q-1}\dfrac{\partial u_q}{\partial x} = 0; \end{cases}$$

e si ponga:

$$\beta_{r,s} = \begin{cases} 0 \text{ se } r+s \text{ è dispari}, \\ -\dfrac{1.3\ldots(2i-r-s-1).1.3\ldots(r+s-3)}{2.4\ldots(2i-2)} \text{ se } r+s \text{ è pari}, \end{cases}$$

$$u_r^{(s,t)} = \beta_{r,s}x^t + \binom{t}{1}\beta_{r,s+1}x^{t-1}y + \cdots + \binom{t}{t-1}\beta_{r,s+t-1}xy^{t-1} + \beta_{r,s+t}y^t.$$
$$(r=1,2,\ldots,i\ ;\ t=0,1,\ldots,i-1\ ;\ s=1,2,\ldots,i-t)$$

Le i funzioni:

$$(10)\qquad u_r = \sum_{s,t} a_{s,t}\, u_r^{(s,t)}, \quad (r=1,2,\ldots,i)$$

nelle quali le $a_{s,t}$ rappresentano $\dfrac{i(i+1)}{2}$ coefficienti arbitrarî, dànno il sistema più generale di integrali del sistema (B).

6. Nel caso particolare in cui le $u_1, u_2, \ldots, u_i$ sono costanti, le equazioni (6) si integrano facilmente e le espressioni X_t assumono una forma particolare $X_t^{(0)}$, contenente $\dfrac{i(i-1)}{2}$ costanti arbitrarie.

Ciò premesso, si hanno i seguenti teoremi di unicità:

α) se $u_1, u_2, \ldots, u_i$ sono integrali delle equazioni (3), (4) *nel campo finito σ tali che $a_1(s) = a_2(s) = \cdots = a_i(s) = 0$, si avrà:*

$$(\text{nei punti di } \sigma)\qquad u_1 \ldots u_2 \ldots = u_i = 0;$$

β) se $u_1, u_2, \dots, u_i$ *sono un sistema di integrali delle equazioni* (3), (4) *nel campo* σ, *tale che*

$$(\text{nei punti di C}) \qquad X_t = X_t^{(0)},$$

si avrà che queste $u_1, u_2, \dots, u_i$ *devono necessariamente avere la forma* (10);

γ) se $u_1, u_2, \dots, u_i$ *sono integrali delle equazioni* (3), (4) *nel campo infinito* σ', *tali che* $a_1(s) = a_2(s) = \cdots = a_i(s) = 0$, *e se a distanza infinita si annullano in modo che sia applicabile ad essi la formola* (7)', *si avrà:*

$$(\text{nei punti di } \sigma') \qquad u_1 = u_2 = \cdots = u_i = 0\,;$$

δ) se $u_1, u_2, \dots, u_i$ *sono integrali delle equazioni* (3), (4) *nel campo infinito* σ', *tali che* $X_1 = X_2 = \cdots = X_i = 0$, *e se a distanza infinita si annullano...*, *si avrà:*

$$(\text{nei punti di } \sigma') \qquad u_1 = u_2 = \cdots = u_i = 0\,.$$

Studio di funzioni speciali.

7. Posto:

$$r = \sqrt{(x-\xi)^2 + (y-\eta)^2} \quad , \quad u_{h.k} = \left(-\frac{\partial r}{\partial y}\right)^{2i-h-k} \left(\frac{\partial r}{\partial x}\right)^{h+k-2} \frac{d \log r}{dn}\,,$$

si verifica che gli i sistemi

$$u_{h.1}\,,\ u_{h.2}\,, \dots,\ u_{h.i}\,, \quad (h = 1\,, 2\,, \dots, i)$$

considerati come funzioni di ξ η, formano i sistemi di integrali delle equazioni (3), (4). Gli integrali delle corrispondenti equazioni (6) si calcolano facilmente; e con considerazioni notorie, si trova:

$$\text{(11)} \qquad \int_C u_{h.k}\, ds = 2\pi\beta_{h.k}\ ,\ \pi\beta_{h.k}\ ,\ 0\,,$$

secondo che il punto (ξ, η) appartiene all'area finita σ, al contorno C, o all'area infinita σ'.

Sussiste poi la formola:

$$\text{(12)} \quad \left\{ \begin{aligned} &\beta_{h.k}\,\xi^t + \binom{t}{1}\beta_{h.k+1}\,\xi^{t-1}\eta + \cdots + \binom{t}{t-1}\beta_{h.k+t-1}\,\xi\eta^{t-1} + \beta_{h.k+t}\,\eta^t = \\ &\qquad = \frac{1}{2\pi}\int_C \Big\{ u_{h.k}\,x^t + \binom{t}{1} u_{h.k+1}\,x^{t-1}y + \cdots + \\ &\qquad + \binom{t}{t-1} u_{h.k+t-1}\,xy^{t-1} + u_{h.k+t}\,y^t \Big\}\, ds\,. \\ &(h = 1\,, 2\,, \dots, i\ ;\ t = 0\,, 1\,, \dots, i-1\ ;\ k = 1\,, 2\,, \dots, i-t)\,. \end{aligned} \right.$$

Estensione dei doppî strati.

8. Supponiamo che la linea chiusa C sia tale che si possa fissare un limite superiore del numero dei punti in cui essa è tagliata da una retta qualsiasi del suo piano. Siano $\varphi_1(s), \varphi_2(s), \ldots, \varphi_i(s)$ funzioni finite e continue arbitrarie dei punti di C, sia s_0 un punto generico di C con tangente determinata. Indichiamo con p o con p' il punto (ξ, η), secondo che appartiene a σ o a σ'; ed indichiamo ancora con $u'_{h.k}(s, s_0)$ ciò che diviene $u_{h.k}$ quando il punto $(x, y) \equiv s$ varia su C e il punto (ξ, η) coincide con $s_0 \equiv (\xi', \eta')$. Ciò premesso, sussistono, come estensione della nota formola di discontinuità di doppio strato, le seguenti formole:

$$(13)\quad \lim_{p=s_0} \frac{1}{\pi}\int_C \sum_1^i{}_t\, u_{h.t}\, \varphi_t(s)\, ds = \sum_1^i{}_t\, \beta_{h.t}\, \varphi_t(s_0) + \frac{1}{\pi}\int_C \sum_1^i{}_t\, u'_{h.t}(s, s_0)\, \varphi_t(s)\, ds,$$

$$(14)\quad \lim_{p'=s_0} \frac{1}{\pi}\int_C \sum_1^i{}_t\, u_{h.t}\, \varphi_t(s)\, ds = -\sum_1^i{}_t\, \beta_{h.t}\, \varphi_t(s_0) + \frac{1}{\pi}\int_C \sum_1^i{}_t\, u'_{h.t}(s, s_0)\, \varphi_t(s)\, ds.$$

Dalle (12), (13) segue:

$$(12)'\quad \begin{cases} \beta_{h.k}\,\xi'^t + \binom{t}{1}\beta_{h.k+1}\,\xi'^{t-1}\eta' + \cdots = \\ \qquad = \dfrac{1}{\pi}\displaystyle\int_C \left\{ u'_{h.k}(s, s_0)\, x^t + \binom{t}{1} u'_{h.k+1}(s, s_0)\, x^{t-1} y + \cdots \right\} ds. \\ \qquad (h = 1, 2, \ldots, i\ ;\ t = 0, 1, \ldots, i-1\ ;\ k = 1, 2, \ldots, i-t). \end{cases}$$

9. Le i funzioni:

$$(15)\qquad \Phi_h(\xi, \eta) = \frac{1}{\pi}\int_C \sum_1^i{}_t\, u_{h.t}\, \varphi_t(s)\, ds$$

formano un sistema di integrali delle equazioni (3), (4); e come estensione del noto teorema di continuità della derivata normale di doppio strato, si ha che *le espressioni* X_t *relative alle* $\Phi_h(\xi, \eta)$ *hanno valori uguali dalle due bande della linea* C; e precisamente, *supposto che le coordinate dei punti di* C, *considerate come funzioni di* s, *siano finite e continue insieme alle loro derivate dei due primi ordini, e che le funzioni* $\varphi_t(s)$ *abbiano le derivate del primo ordine finite e continue in tutto* C, indicando con n_0 la normale alla linea C nel punto arbitrario s_0, con $\overline{X}_t$ l'espressione X_t, relativa alle $\Phi_h(\xi, \eta)$, costruita nel punto p dell'area σ rispetto alla direzione n_0, con $\overline{\overline{X}}_t$ la medesima espressione costruita nel punto p' dell'area infinita σ', si ha che *se esiste uno dei due limiti* $\lim_{p=s_0} \overline{X}_t$, $\lim_{p'=s_0} \overline{\overline{X}}_t$, *esisterà anche l'altro, e tutti e due saranno uguali.*

Estensione degli strati semplici.

10. Indichiamo con (ξ, η) un punto qualsiasi del piano della linea C; e poniamo:

$$\frac{\delta}{\delta n_0} = \frac{\partial}{\partial \xi} \cos \widehat{n_0 x} + \frac{\partial}{\partial \eta} \cos \widehat{n_0 y} + \frac{\partial}{\partial \zeta} \cos \widehat{n_0 z} ,$$

$$w_{h.k} = \left(-\frac{\partial r}{\partial y}\right)^{2i-h-k} \left(\frac{\partial r}{\partial x}\right)^{h+k-2} \frac{\delta \log r}{\delta n_0} .$$

Le funzioni $w_{h.k}$ godono di proprietà analoghe alle $u_{h.k}$. In particolare gli i sistemi:

$$w_{h.1}, w_{h.2}, \dots, w_{h.i}, \quad (h = 1, 2, \dots, i)$$

considerati come funzioni di ξ, η, formano i sistemi di integrali delle equazioni (3), (4).

Introducendo l'espressione $w'_{h.k}(s, s_0)$ analoga alla $u'_{h.k}(s, s_0)$, si ha, come estensione del noto teorema di discontinuità delle derivate normali di strato semplice, che *se le coordinate dei punti di* C *hanno le derivate dei due primi ordini rispetto ad s finite e continue, se* $\psi_1(s), \psi_2(s), \dots, \psi_i(s)$ *sono i funzioni finite e continue dei punti di* C, *sussistono le seguenti formole*:

$$(16) \qquad \lim_{p=s_0} \frac{1}{\pi} \int_C \sum_1^i {}_t\, w_{h.t}\, \psi_t(s)\, ds = - \sum_1^i {}_t\, \beta_{h.t}\, \psi_t(s_0) + \frac{1}{\pi} \int_C \sum_1^i {}_t\, w'_{h.t}(s, s_0)\, \psi_t(s)\, ds ,$$

$$(17) \qquad \lim_{p'=s_0} \frac{1}{\pi} \int_C \sum_1^i {}_t\, w_{h.t}\, \psi_t(s)\, ds = \sum_1^i {}_t\, \beta_{h.t}\, \psi_t(s_0) + \frac{1}{\pi} \int_C \sum_1^i {}_t\, w'_{h.t}(s, s_0)\, \psi_t(s)\, ds .$$

11. Le funzioni $w_{h1}, w_{h2}, \dots, w_{hi}$ sono integrali delle equazioni (3), (4) anche considerate come funzioni di x, y; allora, in forza delle condizioni (5) a cui debbono necessariamente soddisfare queste funzioni, quando il punto (x, y) varia in σ, mentre il punto (ξ, η) è nell'area σ', e in virtù della (17), risulta:

$$(18) \quad \left\{ \begin{aligned} & \beta_{h.\tau} \cos^t \widehat{s_0 x} + \binom{t}{1} \beta_{h.\tau+1} \cos^{t-1} \widehat{s_0 x} \,.\, \cos \widehat{s_0 y} + \cdots + \\ & \quad + \binom{t}{t-1} \beta_{h.\tau+t-1} \cos \widehat{s_0 x} \,.\, \cos^{t-1} \widehat{s_0 y} + \beta_{h.\tau+t} \cos^t \widehat{s_0 y} + \\ & + \frac{1}{\pi} \int_C \Big\{ w'_{h.\tau}(s, s_0) \cos^t \widehat{sx} + \binom{t}{1} w'_{h.\tau+1}(s, s_0) \cos^{t-1} \widehat{sx} \,.\, \cos \widehat{sy} + \\ & \quad + \cdots + w'_{h.\tau+1}(s, s_0) \cos^t \widehat{sy} \Big\} ds = 0 . \\ & (h = 1, 2, \dots, i \;;\; t = 1, 2, \dots, i-1 \;;\; \tau = 1, 2, \dots, i-t). \end{aligned} \right.$$

Osserviamo ancora la formola:

$$w'_{h.t}(s, s_0) = u'_{h.t}(s_0, s). \tag{19}$$

RISOLUZIONE DFL PROBLEMA INTERNO.

12. Si considerino le equazioni integrali:

$$\left\{ \begin{array}{l} a_t(s_0) = \sum_1^i{}_\tau \beta_{t.\tau}\, \varphi_\tau(s_0) + \frac{1}{\pi} \int_C \sum_1^i{}_\tau u'_{t.\tau}(s, s_0)\, \varphi_\tau(s)\, ds, \\ \qquad (t = 1, 2, \dots, i) \end{array} \right. \tag{20}$$

e i due corrispondenti sistemi omogenei e coniugati:

$$0 = \sum_1^i{}_\tau \beta_{t.\tau}\, \psi_\tau(s_0) + \frac{1}{\pi} \int_C \sum_1^i{}_\tau u'_{t.\tau}(s, s_0)\, \psi_\tau(s)\, ds, \tag{21}$$

$$0 = \sum_1^i{}_\tau \beta_{t.\tau}\, \chi_\tau(s_0) + \frac{1}{\pi} \int_C \sum_1^i{}_\tau u'_{t.\tau}(s_0, s)\, \chi_\tau(s)\, ds. \tag{21'}$$

Il determinante delle $\beta_{t,\tau}$ *è diverso da zero*; sicchè i sistemi (20), (21), (21)′ equivalgono a sistemi di equazioni integrali di 2ª specie; e per conseguenza possiamo ad essi applicare i noti teoremi di Fredholm.

In virtù delle (18), (19) si ha che il sistema (21)′ ammette le seguenti $\frac{i(i-1)}{2}$ soluzioni linearmente indipendenti:

$$\chi_{h.1}(s) = 0, \dots, \chi_{h.h-1}(s) = 0, \ \chi_{h.h}(s) = \cos^t \widehat{sx},$$

$$\chi_{h.h+1}(s) = \binom{t}{1} \cos^{t-1} \widehat{sx} . \cos \widehat{sy}, \dots, \chi_{h.h+t}(s) = \cos^t \widehat{sy},$$

$$\chi_{h.h+t+1}(s) = 0, \dots, \chi_{h.i}(s) = 0;$$

quindi le equazioni integrali (21) ammetteranno almeno $\frac{i(i-1)}{2}$ soluzioni linearmente indipendenti. Ora si può dimostrare, usando convenientemente dei teoremi α), δ) al § 6, che qualunque altra soluzione delle equazioni integrali (21) è sempre uguale ad una funzione lineare, omogenea ed a coefficienti costanti di queste $\frac{i(i-1)}{2}$ soluzioni; quindi il sistema (21)′ ammette solo le $\frac{i(i-1)}{2}$ soluzioni scritte sopra; e per conseguenza, in virtù di un noto teorema di Fredholm, *condizione necessaria e sufficiente affinchè il*

sistema (20) *ammetta una soluzione è che le funzioni* $a_t(s)$ *soddisfacciano alle relazioni*:

$$(5)' \quad \begin{cases} \int_C \sum_0^t {}_\tau\, a_{h+\tau}(s) \binom{t}{\tau} \cos^{t-\tau} \widehat{sx} \,.\, \cos^\tau \widehat{sy}\, ds = 0 \,. \\ (t = 1, 2, \dots, i-1 \;;\; h = 1, 2, \dots, i-t) \end{cases}$$

Ora queste condizioni sono necessarie, se si vuole che le $a_t(s)$ rappresentino i valori nei punti di C di un sistema di integrali delle equazioni (3), (4), considerate nell'area finita σ. Se le supponiamo soddisfatte, il sistema (20) ammetterà certamente una soluzione; ed è facile dimostrare, in virtù della (13), che *le i funzioni* $\Phi_h(\xi, \eta)$, *ottenute dalle* (15) *col mettere al posto delle* $\varphi_t(s)$ *questa soluzione, risolvono il sistema di equazioni* (A) *per l'area finita* σ, ossia risolvono il *problema interno*.

Risoluzione del problema esterno.

13. Consideriamo le equazioni:

$$(22) \quad \begin{cases} a_t(s_0) = -\sum_1^i {}_\tau\, \beta_{t\tau}\, \varphi_\tau(s_0) + \frac{1}{\pi} \int_C \sum_1^i {}_\tau\, u'_{t\tau}(s, s_0)\, \varphi_\tau(s)\, ds \,, \\ (t = 1, 2, \dots, i) \end{cases}$$

e i due corrispondenti sistemi omogenei e coniugati:

$$(23) \quad 0 = -\sum_1^i {}_\tau\, \beta_{t\tau}\, \psi_\tau(s_0) + \frac{1}{\pi} \int_C \sum_1^i {}_\tau\, u'_{t\tau}(s, s_0)\, \psi_\tau(s)\, ds,$$

$$(23)' \quad 0 = -\sum_1^i {}_\tau\, \beta_{t\tau}\, \chi_\tau(s_0) + \frac{1}{\pi} \int_C \sum_1^i {}_\tau\, u'_{t\tau}(s_0, s)\, \chi_\tau(s)\, ds \,.$$

Anche a queste equazioni sono applicabili i risultati di Fredholm.

Intanto, in forza delle (12)', si ha che il sistema (23) ammette le $\frac{i(i+1)}{2}$ soluzioni linearmente indipendenti:

$$\psi_1^{(\rho,t)}(s) = 0, \dots, \psi_{\rho-1}^{(\rho,t)}(s) = 0, \psi_\rho^{(\rho,t)}(s) = x^t, \psi_{\rho+1}^{(\rho,t)}(s) = \binom{t}{1} x^{t-1} y, \dots,$$

$$\psi_{\rho+t-1}^{(\rho,t)}(s) = \binom{t}{t-1} x y^{t-1}, \psi_{\rho+t}^{(\rho,t)}(s) = y^t, \psi_{\rho+t+1}^{(\rho,t)}(s) = 0, \dots, \psi_i^{(\rho,t)}(s) = 0 \,;$$

$$(t = 0, 1, \dots, i-1 \;;\; \varrho = 1, 2, \dots, i-t)$$

e si può dimostrare che qualunque soluzione del sistema (23) è sempre uguale ad una funzione lineare omogenea ed a coefficienti costanti di queste

$\frac{i(i+1)}{2}$ soluzioni; sicchè il sistema (23)′ ammetterà solo $\frac{i(i+1)}{2}$ soluzioni linearmente indipendenti $\chi_1^{(\rho,t)}(s), \chi_2^{(\rho,t)}(s), \ldots, \chi_i^{(\rho,t)}(s)$. Allora *condizione necessaria e sufficiente affinchè il sistema* (22) *ammetta una soluzione è che le funzioni* $a_t(s)$ *soddisfacciano alle* $\frac{i(i+1)}{2}$ *relazioni:*

$$(24) \qquad \int_C \sum_1^i {}_\tau\, a_\tau(s)\, \chi_\tau^{(\lambda,\mu)}(s)\, ds = 0 \,.$$

Supposte soddisfatte queste relazioni, il sistema (22) ammetterà una soluzione, e *le i funzioni* $\Phi_h(\xi, \eta)$, *ottenute dalle* (15) *col porre al posto delle* $\varphi_t(s)$ *questa soluzione, risolveranno il sistema di equazioni* (A) *per l'area infinita* σ'.

14. Se le $a_t(s)$ non soddisfano alle (24), si determinino $\frac{i(i+1)}{2}$ costanti $a_{\rho,t}$ in modo che, come si può sempre fare, le espressioni:

$$\bar{a}_h(s) = a_h(s) - \sum_{\rho,t} a_{\rho,t}\, u_h^{(\rho,t)}(s)$$

soddisfacciano alle (24). Come al § precedente si avrà un sistema di integrali $\bar{\Phi}_h(\xi, \eta)$ delle equazioni (3), (4) nell'area infinita σ', il quale nei punti di C coinciderà col sistema delle funzioni $\bar{a}_h(s)$; dimodochè *il sistema di funzioni:*

$$\bar{\Phi}_h(\xi, \eta) + \sum_{\rho,t} a_{\rho,t}\, u_h^{(\rho,t)}(\xi, \eta)$$

risolverà in ogni caso il sistema di equazioni (A) *per l'area infinita* σ'.

Matematica. — *Sull'equazione integrale di 1ª specie.* Nota del Corrispondente G. LAURICELLA.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

Fisica. — *Esperimenti intorno all'effetto della luce sulla conducibilità del vapore di ipoazotide* (¹). Nota di Mario Tenani, presentata dal Corrispondente A. Battelli.

È nota la proprietà che possiede la luce, specialmente ultravioletta, di provocare l'emissione di cariche negative dai metalli che vi siano esposti: analogo è l'effetto che la detta luce può produrre sulle molecole di un gas: e, come dice il Thomson (²):

« Se una molecola di un gas perde, a somiglianza di un pezzo di metallo, elettricità negativa quando è esposta alla luce ultravioletta, questa molecola si comporterà come un ione positivo e il corpuscolo negativo che essa ha perduto si unirà a un'altra molecola del gas che agirà come un ione negativo ».

Il gas si troverà quindi ionizzato.

Infruttuosi furono i primi tentativi sull'aria e su altri gas molto trasparenti per l'ordinaria luce ultravioletta (³); e i primi risultati positivi si ebbero soltanto quando si scoprirono speciali radiazioni facilmente assorbibili dai detti gas (⁴). Queste esperienze confermarono l'opinione, già stabilita dalle osservazioni sui solidi e sui liquidi, che l'effetto foto-elettrico sia in dipendenza immediata di un assorbimento della luce stessa da parte del corpo in esame.

Un gas che si mostrò molto sensibile all'azione della luce (anche non ultravioletta) fu il vapore di sodio, che d'altra parte, come è noto, quando sia piuttosto denso, mostra un complicato aspetto a bande di assorbimento, noto soprattutto per i multiformi studî di cui è stato oggetto, specialmente da parte del Wood (⁵). Analogo allo spettrò di tali vapori è lo spettro di assorbimento della ipoazotide, sebbene in questa l'assorbimento si eserciti già fortemente a una temperatura molto più bassa: alla temperatura ordinaria. Analoghi sono gli effetti che tali spettri subiscono per effetto di una variazione di temperatura, analogo il loro comportamento magneto-ottico. L'analogia che si lascia intravvedere così nel meccanismo dell'assorbimento della luce nei due casi, mi ha incoraggiato a tentare sull'ipoazotide un'esperienza, intorno alle sue proprietà foto-elettriche.

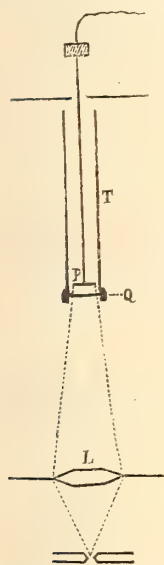
(¹) Lavoro eseguito nell'Istituto di Fisica dell'Università di Pisa, diretto dal professor A. Battelli.

(²) J. J. Thomson, *Conduction of Electricity troug Gases*, 2ª ed., 1906, pag. 252.

(³) Battelli e Garbasso, Nuovo Cim. (4), 3, giugno 1896.

(⁴) Lenard, Drudes, Ann. 1, 486, 1900.

(⁵) R. Wood, Physical Optik, New York, 1905.

L'apparecchio usato in tali esperimenti consiste in un disco isolato di platino P, connesso a un paio di quadranti di un elettrometro di Dolezalek (o di un elettroscopio a foglia d'oro) e sostenuto da un filo piuttosto grosso di alluminio entro un tubo di vetro T, il quale poi è chiuso a una estremità da un disco di quarzo Q di circa 5 cm. di diametro, tenuto aderente all'orlo smerigliato del tubo da una ghiera di ottone.

Sul disco facevo cadere un fascio convergente di luce, ottenuto, mediante una lente di quarzo L, dal cratere positivo di un arco voltaico. Il filo supportante il disco era isolato esternamente al tubo con un supporto in zolfo, poichè l'ipoazotide distruggeva rapidamente ogni isolamento interno al tubo condensandosi sopra di esso.

L' ipoazotide era stata accuratamente preparata da me stesso, mediante il riscaldamento del nitrato di piombo, disseccandola su anidride fosforica e liquefacendola poi in tubetti che chiudevo alla fiamma. Il tubo T essendo verticalmente disposto, poche goccie di ipoazotide liquida versate dall'alto si vaporizzavano in fondo ad esso e il vapore restava entro l'apparecchio un tempo sufficiente per compiere la misura, sfuggendo lentamente dall'apertura superiore del tubo.

L' esperienza avveniva misurando la rapidità di scarica del disco in assenza o in presenza dell' ipoazotide. Il disco veniva portato a diverse distanze dalla lastra di quarzo e caricato una volta di segno + e una volta di segno —.

Facendo variare la distanza del disco di platino dalla lastra di quarzo, variava anche la dispersione della carica positiva, riuscendo piccolissima quando il disco si trovava a circa 5 cm. dal quarzo: ciò si spiega coll'osservare che, col crescere della detta distanza, viene a diminuire la carica indotta sul quarzo. Tutto ciò concorda bene con quanto osservarono Elster e Geitel sulla scarica dei corpi carichi di elettricità positiva, per parte dei raggi ultravioletti.

Corrispondentemente ai vari valori dati alla distanza tra il disco e la lastra di quarzo, il tempo impiegato dalla foglia dell'elettroscopio a percorrere 10 divisioni della scala, corrispondenti a un abbassamento del livello potenziale da 110 volts a circa ± 80, è consegnato nella seguente tabella:

Distanza del disco	Carica +		Carica —	
	senza ipoazotide	con ipoazotide	senza ipoazotide	con ipoazotide
mm. 1,5	min. 2	min. 1	sec. 20	min. 1, sec. 20
» 2	» 2 sec. 20	» 1, sec. 10	» 20	» 1, » 45
» 4	» 4	» 1, » 20	» 20	» 2

Dalla tabella risulta che la presenza dell'ipoazotide, mentre facilita la scarica dell'elettricità +, tende ad impedire quella dell'elettricità —. Questo ultimo fatto può spiegarsi con l'ammettere che l'ipoazotide assorba la luce non permettendole di arrivare sul disco metallico e la conduzione sia eseguita solo dagli ioni formatisi per azione della luce (assorbita) in seno al gas: e con tale ipotesi ultima, non solo può spiegarsi ancora il primo risultato, ma anche può darsi ragione della maggiore rapidità di scarica del disco carico positivamente che non carico negativamente, pensando alla notevole differenza di velocità, che, anche in casi analoghi, gl' ioni negativi (attratti dal disco carico positivamente) posseggono di fronte a quelli positivi.

Dato l'assorbimento molto forte dell'ipoazotide alla temperatura ordinaria per le radiazioni ultraviolette, è da presumere che gli effetti osservati in sua presenza siano in modo trascurabile alterati sia dalla presenza dell'elettrodo di platino, sia da quello dello strato di elettricità negativa indotto sul quarzo, quando la carica del disco è positiva.

Tanto in presenza dell'ipoazotide, che in sua assenza, una lastra di vetro posta sul percorso dei raggi provenienti dall'arco, basta a far cessare ogni effetto.

Mineralogia. — *Studi intorno a minerali sardi: Baritina di Bonvei (Mara) ed Heulandite di colle Giuargada (Villanova-Monteleone).* Nota del dott. Aurelio Serra, presentata dal Socio G. Struever.

Chimica. — *Sui nitroderivati aromatici.* Nota di R. Ciusa, presentata dal Socio G. Ciamician.

Le Note precedenti saranno pubblicate nel prossimo fascicolo.

Chimica. — *Cristalli misti fra zolfo e tellurio* [1]. Nota di Giovanni Pellini, presentata dal Socio G. Ciamician.

In una Nota precedente (Questi Rendiconti, vol. XVIII, ser. 5ª, 1° sem., fasc. 12) avente per titolo: *Contributo allo studio dell'isomorfismo fra il tellurio e lo zolfo*, ho dimostrato mediante l'analisi termica che il tellurio e lo zolfo non formano nessun composto fra loro.

Però diversi indizî mi hanno convinto che la porzione del diagramma delle curve di congelamento dalla parte dello zolfo meritava uno studio più accurato. Avendo notato che le soluzioni diluite di tellurio nello zolfo ottenute per fusione sono di color rosso-arancio trasparenti e che da essa si ottengono dei cristalli aciculari monoclini trasparenti e rossi, ho pensato che lo zolfo rosso osservato da parecchi autori fosse costituito da cristalli misti di zolfo e tellurio. Infatti, estraendo la massa fusa col solfuro di carbonio si ottiene una soluzione limpida rossa, dalla quale si depositano dei bellissimi cristalli trasparenti, assai più lucenti che non quelli dello zolfo puro: essi contengono del tellurio e la colorazione rossa è più o meno intensa, a seconda del contenuto in tellurio. Anche il selenio in soluzione solida con lo zolfo colora la massa in rosso. Tuttavia la colorazione dei cristalli misti di selenio e zolfo a piccola concentrazione in selenio è di color giallo-aranciato, mentre che i cristalli misti di zolfo e tellurio ad uguale concentrazione sono colorati in rosso aranciato. Tali cristalli misti presentano le seguenti caratteristiche:

1. Quelli ottenuti per raffreddamento della massa fusa hanno abito monoclino, come è stato dimostrato con osservazioni cristallografiche [2].

2. Quelli ottenuti per estrazione con solfuro di carbonio dalla massa fusa, sono trimetrici. Riporto qui le costanti cristallografiche di confronto fra lo zolfo naturale ed artificiale ed i cristalli misti da me preparati contenenti gr. 0,557 di tellurio in 100 gr. di cristalli misti.

Lo zolfo puro (sistema trimetrico) possiede, in base alle misure fatte da Rokscharow [Dana, System of Mineralogy, 1892, pag. 8] sui cristalli naturali, le seguenti costanti:

$$a : b : c = 0{,}81309 : 1 : 1{,}90339 .$$

[1] Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica generale della R. Università di Padova e comunicato nella Sez. X dell'VIII Congresso di Chimica applicata.

[2] Devo ringraziare il prof. Billows dell'Istituto di Mineralogia dell'Università di Padova, che si è gentilmente prestato ad eseguire le ricerche cristallografiche sui diversi cristalli misti, da me preparati. Il resoconto di tale studio comparirà fra breve nella Rivista di Mineralogia, diretta dal prof. R. Panebianco. Vol. 38.

Le misure di Brezina [1] sui cristalli artificiali dànno le seguenti costanti:

$$a : b : c = 0{,}8108 : 1 : 1{,}9005 .$$

In confronto, i cristalli misti di zolfo e tellurio hanno le seguenti costanti:

$$a : b : c = 0{,}81316 : 1 : 1{,}86929 .$$

Si deve perciò concludere che la variazione delle costanti è piccola e parziale, nel senso che varia sensibilmente il solo parametro c: e ciò è una conferma cristallografica della esistenza di isomorfismo tra il tellurio e lo zolfo.

3. Analizzando la composizione complessiva della parte delle miscele fuse estratta dal solfuro di carbonio, si deduce che i cristalli misti del tipo monoclino possiedono una composizione media di 1,9 %, mentre che l'eutectico trovato alla concentrazione atomica di 1 % di tellurio, corrisponde alla concentrazione in peso di 3,86 %.

4. I cristalli ricchi in tellurio estratti dalle masse fuse si alterano rapidamente separando tellurio e zolfo amorfo, insolubile in solfuro di carbonio.

Anche le soluzioni concentrate depositano tellurio. Quando la composizione dei cristalli misti è discesa a 1,2 % di tellurio i cristalli non sono più alterabili. Si tende perciò verso uno stato di equilibrio determinato dalla diminuzione di solubilità a più basse temperature. Venne pure osservato che anche dalle soluzioni limpide in solfuro di carbonio e provenienti dalla estrazione delle masse fuse, si deposita col tempo una sostanza amorfa giallo-rossastra, il che induce a ritenere probabile l'esistenza di una modificazione solubile nel solfuro di carbonio.

5. Costantemente le masse fuse, per quanto la concentrazione in tellurio sia piccola, non sono solubili del tutto nel solfuro di carbonio. Rimane indietro una sostanza amorfa di colore giallo-rosso, che è costituita da una soluzione solida amorfa di tellurio e zolfo: la composizione in tellurio di una di tali masse amorfe risultò 1,54 %. La composizione di tale soluzione solida amorfa tende perciò ad avvicinarsi a quella dei cristalli misti. Ciascun miscuglio a composizione fissa e a percentuale inferiore all'eutectica, fuso completamente e mantenuto a fusione per lungo tempo fra 150°-200°, fornisce sempre la stessa quantità di residuo insolubile in solfuro di carbonio.

Trasformazione dei cristalli misti allo stato solido.

È noto che lo zolfo ha un punto di trasformazione a 95°,5 passando da monoclino a trimetrico a più bassa temperatura. Tale punto di trasfor-

[1] Groth. Chem. Kristallographie, pag. 25 e seguenti

mazione è abbassato dal tellurio. Le esperienze vennero eseguite con dei dilatometri, osservando le variazioni del volume a diverse temperature.

Il liquido dilatometrico impiegato fu un olio minerale.

Miscugli	Per cento Te	Intervallo di trasformazione
1	0,232	93°,5-94°,5
2	0,833	90°-93°
3	1,178	89°-92°

Dai dati ora riportati si ottiene il diagramma disegnato nella fig. 1.

Vi sono però dati positivi i quali dimostrano che la curva di trasformazione dei cristalli misti deve discendere rapidamente tendendo a divenire parallela all'asse delle temperature. Le prove vengono fornite dalle soluzioni dei cristalli misti nel solfuro di carbonio. Una di tali soluzioni venne concentrata alla temperatura di ebullizione del solvente, poi lasciata evaporare a temperatura ordinaria, finchè tutto il solvente fu eliminato. Dopo alcuni giorni, aderenti alla massa dei grossi cristalli trasparenti e trimetrici, si osservarono alcuni cristalli isolati giallo-rossastri opachi. Questi pochi campioni, insufficienti per una determinazione del loro contenuto in tellurio, vennero misurati al goniometro. Essi sono monoclini — modificazione β dello zolfo. Ma poichè sono opachi nella loro massa, vuol dire che a temperatura ordinaria si sono trasformati in un aggregato di cristallini trimetrici. Si tratta di un caso evidente di paramorfosi. Mi riservo di studiare più dettagliatamente le condizioni precise della loro formazione. La quantità media percentuale di tellurio nei cristalli trimetrici risultò di gr. 0,56. Quella dei cristalli monoclini deve necessariamente essere più elevata.

Infine, a completare dal punto di vista teorico il diagramma dal lato dello zolfo è stato segnato anche il campo di esistenza (non esperimentato) dei cristalli misti, che si possono ottenere dalla fusione dello zolfo trimetrico. Poichè il punto di fusione dello zolfo trimetrico viene abbassato, il limite di solubilità dei cristalli misti risulta spostato verso sinistra, come lo indica la parte punteggiata della fig. 1. La temperatura eutectica trimetrica potrebbe essere ritenuta, in base ai dati sperimentali, in media 99°,5.

Cristalli misti per soluzione.

Lo zolfo è solubile in molti solventi nei quali il tellurio non è praticamente solubile: soltanto il ioduro di metilene scioglie, secondo Retgers, una piccola quantità di tellurio (0,1 %); tuttavia la questione è controversa, e Standenmeyer e Gutbier [1] ritengono che si formi una combinazione fra

[1] Zeit. anorg. Chemie, *32*, 42 (1902).

iodio e tellurio. Ma analogamente a quanto si osserva per i cristalli misti di zolfo e selenio, io ho trovato che le soluzioni di zolfo in solfuro di carbonio, benzolo ecc., hanno la proprietà di facilitare la soluzione del tellurio, per quanto in grado assai minore del selenio.

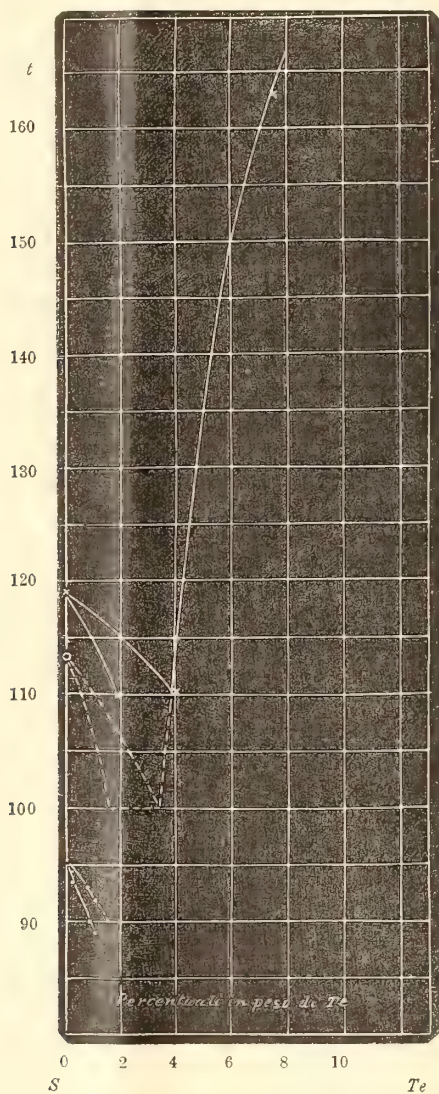



Fig. 1.

Una soluzione satura a 25° di zolfo in solfuro di carbonio, cui si aggiunse del tellurio ottenuto per precipitazione, dopo una continuata ebullizione per dieci giorni, divenne evidentemente rossa. Così dicasi per una soluzione di zolfo nel benzolo.

I cristalli depostisi a 25° dal solfuro di carbonio sono di colore rosso-arancio e contengono gr. 0,174 % di tellurio. I cristalli depositatisi a 25° dal benzolo, sono di colore giallo-rossastro e contengono gr. 0,104 % di tellurio.

Inoltre, i cristalli misti anche a forte percentuale di tellurio, si sciolgono facilmente in tutti i solventi dello zolfo. Dal ioduro di metilene cristallizzano di nuovo con colorazione giallo-intensa: ma la cristallizzazione non è netta. Sotto il campo del microscopio si osservano anche delle masse nerastre, dovute ad una scomposizione. Il presentarsi dei cristalli misti con colorazione gialla per quanto più marcata di quella dei cristalli di puro zolfo, il fatto che la soluzione del tellurio nelle soluzioni di zolfo nei diversi solventi richiede un tempo assai lungo, unito alla poca stabilità del ioduro di metilene spiegano sufficientemente l'errore del Retgers, che affermò che, sotto il campo del microscopio lo zolfo ed il tellurio cristallizzano separati.

Degno di nota è pure il comportamento dei cristalli misti nel bromuro di etilene (p. di ebullizione 131°,6).

Se una soluzione concentrata e bollente viene rapidamente raffreddata, si depositano una quantità di sottilissimi aghi cristallini; essi sono monoclini perchè mostrano estinzione inclinata rispetto all'allungamento fra nicol incrociati a luce parallela. Si trasformano rapidamente a temperatura ordinaria e tale trasformazione è seguibile sotto il campo del microscopio, perchè scompare l'estinzione.

Vennero infine preparati dei cristalli misti di zolfo e tellurio aventi la composizione del campione di zolfo rosso del Giappone analizzato da Divers e Scimidzu (0,17 % Te), e dei cristalli misti di selenio e zolfo nelle proporzioni di detto campione (0,06 % Se) ed altri nella proporzione uguale a quella in tellurio (0,17 % Se). Dalla osservazione delle singole colorazioni sotto uguale spessore, si deduce che la colorazione rossa è prevalentemente da attribuirsi al tellurio.

Conclusioni.

1. Lo zolfo ed il tellurio, in base ai dati dell'analisi termica e nelle condizioni sperimentali da me seguìte, non formano nessun composto fra loro: dànno luogo ad una serie di cristalli misti verosimilmente dalla sola parte dello zolfo.

2. Il tellurio forma cristalli misti isomorfi con lo zolfo tanto nel sistema trimetrico che nel monoclino.

3. Esiste una soluzione solida amorfa di tellurio e zolfo insolubile in solfuro di carbonio: inoltre dalle soluzioni in solfuro di carbonio si deposita oltre a cristalli misti, anche una miscela solida amorfa.

4. I cristalli misti si formano oltre che per fusione anche per soluzione.

5. Lo zolfo rosso del Giappone è verosimilmente una miscela isomorfa dei tre elementi: zolfo, selenio, tellurio.

6. La posizione del tellurio nel gruppo sesto del sistema periodico, riceve da questo primo caso constatato di isomorfismo fra esso e lo zolfo, un nuovo appoggio. L'isomorfismo dei tre elementi S, Se, Te è definitivamente stabilito.

Chimica. — *Influenza delle impurità sui limiti inferiori della cristallizzazione.* Nota di M. Padoa e L. Mervini, presentata dal Socio G. Ciamician.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

E. M.

Publicazioni della R. Accademia dei Lincei.

Serie 1ª — Atti dell'Accademia pontificia dei Nuovi Lincei, Tomo I-XXIII.
Atti della Reale Accademia dei Lincei. Tomo XXIV-XXVI.

Serie 2ª — Vol. I. (1873-74).
Vol. II. (1874-75).
Vol. III. (1875-76). Parte 1ª Transunti.
2ª Memorie *della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.*
3ª Memorie *della Classe di scienze morali, storiche e filologiche.*
Vol. IV. V. VI. VII. VIII.

Serie 3ª — Transunti. Vol. I-VIII. (1876-84).
Memorie *della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.* Vol. I. (1, 2). — II. (1, 2). — III-XIX.
Memorie *della Classe di scienze morali, storiche e filologiche.* Vol. I-XIII.

Serie 4ª — Rendiconti Vol. I-VII. (1884-91).
Memorie *della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.* Vol. I-VII.
Memorie *della Classe di scienze morali, storiche e filologiche.* Vol. I-X.

Serie 5ª — Rendiconti *della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.* Vol. I-XVIII. (1892-1909). 2° Sem. Fasc. 1°.
Rendiconti *della Classe di scienze morali, storiche e filologiche.* Vol. I-XVII. (1892-1908).
Memorie *della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.* Vol. I-VII. Fasc. 6°.
Memorie *della Classe di scienze morali, storiche e filologiche.* Vol. I-XII.

CONDIZIONI DI ASSOCIAZIONE
AI RENDICONTI DELLA CLASSE DI SCIENZE FISICHE, MATEMATICHE E NATURALI DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

I Rendiconti della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali della R. Accademia dei Lincei si pubblicano due volte al mese. Essi formano due volumi all'anno, corrispondenti ognuno ad un semestre.

Il prezzo di associazione per ogni volume e per tutta l'Italia di L. **10**; per gli altri paesi le spese di posta in più.

Le associazioni si ricevono esclusivamente dai seguenti editori-librai:

Ermanno Loescher & C.º — *Roma, Torino* e *Firenze.*
Ulrico Hoepli. — *Milano, Pisa* e *Napoli.*

INDICE

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

Comunicazioni pervenute all'Accademia sino al 4 luglio 1909.

MEMORIE E NOTE DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

(*) Questa Nota verrà pubblicata nel prossimo fascicolo.

E. Mancini *Segretario d'ufficio, responsabile.*

Abbonamento postale.

Pubblicazione bimensile. *Roma 18 luglio 1909.* N. 2.

ATTI

DELLA

REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCVI.

1909

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

Volume XVIII.° — Fascicolo 2°

Comunicazioni pervenute all'Accademia sino al 18 luglio 1909.

2° Semestre.

ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1909

ESTRATTO DAL REGOLAMENTO INTERNO

PER LE PUBBLICAZIONI ACCADEMICHE

I.

Col 1892 si è iniziata la *Serie quinta* delle pubblicazioni della R. Accademia dei Lincei. Inoltre i *Rendiconti* della nuova serie formano una pubblicazione distinta per ciascuna delle due Classi. Per i *Rendiconti* della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali valgono le norme seguenti:

1. I *Rendiconti* della Classe di scienze fisiche matematiche e naturali si pubblicano regolarmente due volte al mese; essi contengono le Note ed i titoli delle Memorie presentate da Soci e estranei, nelle due sedute mensili dell'Accademia, nonchè il bollettino bibliografico.

Dodici fascicoli compongono un volume, due volumi formano un'annata.

2. Le Note presentate da Soci o Corrispondenti non possono oltrepassare le 12 pagine di stampa. Le Note di estranei presentate da Soci, che ne assumono la responsabilità, sono portate a 6 pagine.

3. L'Accademia dà per queste comunicazioni 75 estratti gratis ai Soci e Corrispondenti, e 50 agli estranei · qualora l'autore ne desideri un numero maggiore, il sovrappiù della spesa è posta a suo carico.

4. I *Rendiconti* non riproducono le discussioni verbali che si fanno nel seno dell'Accademia; tuttavia se i Soci, che vi hanno preso parte, desiderano ne sia fatta menzione, essi sono tenuti a consegnare al Segretario, seduta stante, una Nota per iscritto.

II.

1. Le Note che oltrepassino i limiti indicati al paragrafo precedente, e le Memorie propriamente dette, sono senz' altro inserite nei Volumi accademici se provengono da Soci o da Corrispondenti. Per le Memorie presentate da estranei, la Presidenza nomina una Commissione la quale esamina il lavoro e ne riferisce in una prossima tornata della Classe.

2. La relazione conclude con una delle seguenti risoluzioni. - *a)* Con una proposta di stampa della Memoria negli Atti dell'Accademia o in sunto o in esteso, senza pregiudizio dell' art. 26 dello Statuto. - *b)* Col desiderio di far conoscere taluni fatti o ragionamenti contenuti nella Memoria. - *c)* Con un ringraziamento all' autore. - *d)* Colla semplice proposta dell' invio della Memoria agli Archivi dell' Accademia.

3. Nei primi tre casi, previsti dall' art. precedente, la relazione è letta in seduta pubblica, nell' ultimo in seduta segreta.

4. A chi presenti una Memoria per esame è data ricevuta con lettera, nella quale si avverte che i manoscritti non vengono restituiti agli autori, fuorchè nel caso contemplato dall'art. 26 dello Statuto.

5. L' Accademia dà gratis 75 estratti agli autori di Memorie, se Soci o Corrispondenti, 50 se estranei. La spesa di un numero di copie in più che fosse richiesto, è messa a carico degli autori.

RENDICONTI

DELLE SEDUTE

DELLA REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

MEMORIE E NOTE

DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

Comunicazioni pervenute all'Accademia sino al 18 luglio 1909.

Geodesia. — *Quarta campagna gravimetrica in Sicilia nel 1906.* Nota del Corrispondente A. Venturi.

Allo scopo di costituire la rete gravimetrica siciliana, per accordi presi fra la R. Commissione geodetica italiana e l'Istituto di Geodesia della R. Università di Palermo, furono continuate, nel 1906, le misure di gravità, che, incominciate nel 1899, erano state da me proseguite negli anni 1904 e 1905. Debbo alla fiducia della R. Commissione suddetta il concorso consueto nelle spese: del che rendo pubbliche grazie al Consiglio direttivo di essa, e in particolare all'illustre suo presidente senatore Celoria.

I metodi tenuti e gli strumenti adoperati in questa campagna di cui riferisco, furono, anche per ragioni di omogeneità, i medesimi di quelli usati nelle altre determinazioni: perciò rinvio, in proposito, alle relative pubblicazioni anteriori sul medesimo soggetto [1]. Solo occorre che dica, per evitare equivoci, che l'apparecchio di Sterneck posseduto da questo gabinetto di Geodesia, e da me usato in tutte le operazioni gravimetriche, è un monopendolo *con mensola a muro*; e che, dopo accurata e robusta inchiavardatura di questa, se ne è sempre provata la perfetta rigidità.

Le stazioni furono sette: le due fondamentali consuete nell'Istituto geodetico della Martorana, prima e dopo il viaggio; poi Cefalù, Petralia Sot-

[1] V. Atti della R. Accademia di Palermo, vol. IV, serie III, 1901. Rendiconti dei Lincei, anno 1905, vol. XIV; anno 1907, vol. XVI.

tana, S. Agata Militello, Patti, Milazzo, Mistretta, tutte lungo la costa settentrionale dell'Isola, perchè quel litorale era incompletamente esplorato, non esistendovi altre determinazioni di gravità se non a Palermo e a Milazzo. Quest'ultima stazione era stata compiuta dal prof. Riccò; ma in questa campagna anch'io operai nuovamente a Milazzo per costituire un collegamento fra le determinazioni del lato orientale dell'Isola compiute dal ricordato professore, e le determinazioni della parte centrale ed occidentale di essa, eseguite da me. Di tal collegamento diedi la dimostrazione in questi Rendiconti [1], riferendo i risultati delle due operazioni eseguite alla Martorana, e della operazione eseguita a Milazzo: per la qual cosa, io mi limiterò, in questo scritto, a riferire, di quelle tre stazioni, soltanto i risultati, rinviando, pei dettagli, onde non ripetermi, all'anzidetta ultima pubblicazione.

In tutta la campagna, non altrimenti che nelle precedenti, il tempo veniva determinato col solito Universale Starke-Salmoiraghi; ed ogni sera si facevano due determinazioni distinte, il più delle volte con due metodi diversi, e usando sempre le stesse stelle. Gli andamenti orarî venivano determinati, quindi, in doppio modo: e ognuno dei due andamenti, veniva, naturalmente, dedotto dai dati ottenuti da un solo e medesimo metodo astronomico.

Si aveva così un controllo efficace, e inoltre una maggior sicurezza nello stabilire l'andamento definitivo, medio, di ciascun giorno. Quando era possibile, per l'ubicazione della stazione, il tempo veniva determinato direttamente sul pendolo siderale Hawelk, animatore dell'apparato di coincidenza: altrimenti, veniva preso sul cronometro Weichert, n.° 3603, regolato sul tempo medio, ed esso si confrontava più volte coll'Hawelk, prima e dopo le operazioni astronomiche.

I termometri furono i soliti eccellenti Woytacêch a lungo bulbo, campionati nell'Istituto fisico: il barometro un ottimo aneroide Naudet, per più mesi tenuto in confronto col campione Fortin dell'Istituto Geodetico, e nuovamente confrontato con esso Fortin, dopo la campagna.

Le sedi delle varie stazioni furono: per Cefalù, la scuola municipale detta della Mercè; per Petralia, la R. scuola normale femminile; per S. Agata Militello, il castello del principe di Scalea: per Patti, il R. ginnasio; per Milazzo, un locale annesso alla R. Cantina sperimentale; a Mistretta, infine, la R. Scuola normale femminile. Tutti i detti locali sono a piano terreno, in antichi fabbricati a pareti robustissime, ove, come si vedrà dalle tavole, la temperatura fu quasi stazionaria.

Esprimo i miei ringraziamenti alle cortesi persone che nei diversi luoghi vollero cooperare a favorire i miei lavori, apprestando i locali e facilita-

[1] Classe di Sc. fis. mat. e nat., vol. XV, fasc. 11, seduta 2 dic. 1906.

zioni d'ogni genere. Credo mio dovere segnalare i nomi del prof. Cavallaro, preside nel Liceo di Cefalù; del comm. Pucci, sindaco; del cav. Colascibetta, assessore; del sig. G. Vincenzo Carapezza, consigliere comunale di Petralia Sottana; del prof. Emerico Carapezza, della stessa città; del cav. uff. Faraci, Sindaco di S. Agata Militello, e del compianto cav. Consentino, amministratore, in S. Agata, dei beni del senatore principe di Scalea. Così pure, per il secondo tratto della campagna, ebbi motivo di ringraziare, come ringrazio, il barone Palermo, sottoprefetto di Patti, insieme col vice-direttore di quel ginnasio, prof. Raffaele, e con tutti i suoi professori; il dott. Pagnotta, direttore della R. Cantina sperimentale di Milazzo; il Sindaco di Mistretta, cav. Salamone, che volle costruire a sue spese il pilastrino per le osservazioni astronomiche. Vive grazie rendo anche ai proff. Pagliani e Buttafarri dell'Università di Palermo, che pure cooperarono efficacemente, a Milazzo e a Mistretta rispettivamente, al buon esito dell'intrapresa. Una lode, infine, debbo al mio assistente, dott. Minèo, per lo zelo con cui aiutò le operazioni, e compì buona parte dei calcoli successivi.

***

Per ciascuna stazione, nei quadri che seguono, si trovano registrati gli elementi che ne fissano la posizione geografica, le longitudini essendo contate da M. Mario. Seguono i dati relativi all'andamento orario del pendolo Hawelk, secondo i due distinti metodi di determinazione. Infine, compariscono i dati di osservazione delle misure gravimetriche propriamente dette: durata di una coincidenza, nella colonna intestata colla lettera c; temperatura, intestata con t; pressione atmosferica ridotta a 0°, intestata con b; durata dell'oscillazione di ciascuno dei pendoli 116, 117, 118, 119, corretta per la temperatura, per la densità dell'aria, per l'andamento dell'orologio, e per l'amplitudine della oscillazione stessa. Tal colonna è intestata con s. Al piede di ciascuna tavola, vi sono le durate medie di oscillazione di ciascun pendolo, che debbono poi compensarsi secondo il metodo assoluto da me proposto [1] e già adottato da me e da altri.

Le altitudini furono determinate, come altre volte dissi, facendo due livellazioni barometriche (una all'andata e l'altra al ritorno) fra la stazione gravimetrica e il piano del ferro della più prossima stazione ferroviaria. Siccome le quote altimetriche del binario sono esattamente conosciute, si aveva affidamento di riuscire a fissare dentro un metro o due, l'altitudine del locale di osservazione.

Le osservazioni fatte a Palermo, prima e dopo la presente campagna, e che ne costituiscono il fondamento, furono già pubblicate, insieme con quelle

[1] Venturi, *Sulla compensaz. dei risultati nelle misure di gravità relativa*, N. Cimento, 1900.

di Milazzo, in altro fascicolo, ove si rese conto dei lavori di collegamento e di verifica dei valori della gravità a Palermo [1]. Per questa ragione, rinviando a tal lavoro, mi limito qui a riportare i risultati, tanto di Palermo, quanto di Milazzo, seguìti dagli elementi di compensazione relativi a tutta la presente campagna.

1. Stazione a Cefalù.

Latitudine = 38°.02′.16″ Longitudine = — 1°.34.′07″ (da M. Mario).

Altitudine della stazione = $49^m.84$.

Densità del suolo . . . . = 2.4.

Stati di Hawelk ed andamenti orarî, 1906.

Data siderale	Determinazione A		Data siderale	Determinazione B		And. or. medio
	Stato assoluto	And. or.		Stato assoluto	And. or.	
Agosto	h m s	s	Agosto	h m s	s	s
4,8027	+ 14.17.33,08		4,8027	+ 14.17.32,65		
		— 0,236			— 0,223	— 0,230
5,7946	27,45		5,7946	27,31		
		— 0,202			— 0,196	— 0,199
6,8021	22,56		6,8021	22,56		

Error medio [2] del medio andamento orario definitivo: ± $0^s,0028$.

Osservazioni gravimetrihe.

Data civile	Pend.	c	t	b	s	Data civile	Pend.	c	t	b	s
Agosto		s	o	mm	s	Agosto		s	o	mm	s
5,3896	116	38,8654	28,10	764,20	0,5062955	6,3833	116	38,8683	28,18	763,20	0,5062953
5,4222	117	35,1043	28,28	—	70024	6,4160	117	35,1065	28,30	—	70018
5,4556	118	34,1267	28,40	—	72118	6,4452	118	34,1308	28,36	—	72113
5,4855	119	34,2530	28,46	64,40	71837	6,4730	119	34,2529	28,43	63,40	71839
5,6215	119	34,2525	28,56	64,20	71833	6,6215	119	34,2512	28,62	62,90	71834
5,6514	118	34,1190	28,86	—	72116	6,6500	118	34,1283	28,74	—	72098
5,6807	117	35,0972	28,84	—	70015	6,6778	117	35,1013	28,84	—	70003
5,7105	116	38,8517	28,90	64,00	62934	6,7077	116	38,8542	28,99	62,40	62924

Riepilogo.

116	117	118	119
s 0,5062941	s 0,5070015	s 0,5072111	s 0,5071836

Elementi per la compensazione.

$$w_1 = -6.0 \quad w_2 = -2.1 \quad w_3 = -3.2$$

[1] Questi Rendiconti, vol. XV, 2° sem, seduta 2 dic. 1906.

[2] Questo errore medio, proviene dagli errori medî singoli da cui sono affetti i quattro andamenti orarî riportati nello specchietto; tali errori medî non si sono esibiti per non complicare lo specchietto stesso.

2. Stazione a Palermo (Martorana).

Luglio-Settembre 1906.

Riepilogo.

116	117	118	119
s 0,5062961	s 0,5070047	s 0,5072133	s 0,5071850

3. Stazione a Milazzo.

Agosto 1906.

Riepilogo.

116	117	118	119
s 0,5062806	s 0,5069869	s 0,5071956	s 0,5071665

Elementi per la compensazione.

$w_{13} = -10.0 \quad w_{14} = -11.1 \quad w_{16} = -24.0.$

4. Stazione a Petralia Sottana.

Latitudine = 37°.48′.20″. Longitudine = — 1°.38′.21″ (da M. Mario).
Altitudine della stazione = 1012^{m}.75.
Densità del suolo . . . . = 2,4.

Stati di Hawelk ed andamenti orari, 1906.

Data siderale	Determinazione A — Stato assoluto	Determinazione A — And. or.	Data siderale	Determinazione B — Stato assoluto	Determinazione B — And. or.	And. or. medio
Agosto 8,8229	h m s + 8.12.50,20		Agosto 8,8229	h m s + 8.12.49,50		
		s + 0,297			s + 0,306	s + 0,301
9,8210	57,31		9,8210	56,84		
		+ 0,305			+ 0,295	+ 0,300
10,8103	64,56		10,8103	63,82		

Error medio del medio andamento orario definitivo: ± 0^{s},0020.

Osservazioni gravimetriche.

Data civile	Pend.	c	t	b	s	Data civile	Pend.	c	t	b	s
Agosto		s	o	mm	s	Agosto		s	o	mm	s
9,4070	116	39,0511	20,90	679,50	0,5063762	10,3882	116	39,0370	21,33	678,30	0,5063765
9,4396	117	35,2573	21,00	—	70835	10,4202	117	35,2555	21,40	—	70820
9,4688	118	34,2805	21,18	—	72906	10,4480	118	34,2720	21,45	—	72912
9,4973	119	34,4022	21,26	679,20	72637	10,4758	119	34,3985	21,53	678,20	72632
9,6514	119	34,4100	22,04	679,10	72583	10,6583	119	34,3976	21,42	677,20	72640
9,6800	118	34,2732	22.13	—	72870	10,6868	118	34,2685	21,74	—	72905
9,7098	117	35,2538	22,10	—	70789	10,7160	117	35.2465	21,77	—	70820
9,7397	116	39,0445	22,08	679,00	63715	10,7452	116	39,0477	21,82	677,10	63724

Riepilogo.

116	117	118	119
s 0,5063741	s 0,5070816	s 0,5072898	s 0,5072623

Elementi per la compensazione.

$w_4 = -1.0 \qquad w_5 = -6.9 \qquad w_6 = -7.2.$

5. Stazione a S. Agata Militello.

Latitudine = 38°.08′.10″ Longitudine = — 2°.30′.45″ (da M. Mario).

Altitudine della Stazione = 18^{m}.92.

Densità del suolo . . . . = 2,3.

Stati di Hawelk ed andamenti orarî, 1906.

Data siderale	Determinazione A — Stato assoluto	Determinazione A — And. or.	Data siderale	Determinazione B — Stato assoluto	Determinazione B — And. or.	And. or. medio
Agosto	h m s		Agosto	h m s		
12,8363	+ 12.03,04,34		12,8363	+ 12.03.04,59		
		s — 0,106			s — 0,133	s — 0,119
13,8254	03.01,83		13,8254	03.01,42		
		— 0,091			— 0,087	— 0,089
14,8190	02.59,66		14,8190	02.59,35		

Error medio del medio andamento orario definitivo: ± 0^{s},0027.

Osservazioni gravimetriche.

Data civile	Pend.	c	t	b	s	Data civile	Pend.	c	t	b	s
Agosto		s	°	mm	s	Agosto		s	°	mm	
13,3785	116	38,9507	27,72	760,10	0,5062986	14,3861	116	38,9403	28,05	761,00	0,5062987
13,4104	117	35,1638	27,92	—	70077	14,4188	117	35,1615	28,26	—	70067
13,4396	118	34,1865	28,07	—	72108	14,4480	118	34,1806	28,40	—	72160
13,4681	119	34,3128	28,18	760,10	71881	14,4765	119	34,3100	28,48	761,30	71871
13,6285	119	34,3104	28,37	759,40	71876	14,6312	119	34,3075	28,73	760,50	71864
13,6597	118	34,1877	28,45	—	72142	14,6646	118	34,1772	28,92	—	72140
13,6882	117	35,1663	28,52	—	70043	14,6931	117	35,1633	28,93	—	70028
13,7174	116	38,9160	28,05	759,50	63000	14,7230	116	38,9333	28,98	760,40	62951

RIEPILOGO.

116	117	118	119
s 0,5062981	s 0,5070054	s 0,5072137	s 0,5071873

Elementi per la compensazione.

$w_7 = 0.0 \qquad w_8 = 0.0 \qquad w_9 = +5.1.$

6. Stazione a Patti.

Latitudine = 38°.08′.10″. Longitudine = — 2°.30′.45″ (da M. Mario).

Altitudine della stazione = $148^{m}.95$.

Densità del suolo . . . . = 2,3.

Stati di Hawelk ed andamenti orarî, 1906.

Data siderale	Determinazione A — Stato assoluto	Determinazione A — And. or.	Data siderale	Determinazione B — Stato assoluto	Determinazione B — And. or.	And. or. medio
Agosto	h m s		Agosto	h m s		s
16,8350	+ 18.29.56,21		16,8350	+ 18.29.55,26		— 0,107
		s — 0,116			s — 0,098	
17,8467	53,39		17,8467	— (1)		
		— 0,082				— 0,090
18,8488	51,42		18,8488	50,33		

Error medio del medio andamento orario definitivo: ± $0^{s},0027$.

(1) Il tempo nuvoloso impedì la seconda determinazione.

Osservazioni gravimetriche.

Data civile	Pend.	c	t	b	s	Data civile	Pend.	c	t	b	s
Agosto		s	o	mm	s	Agosto		s	o	mm	s
17,3993	116	38,9744	27,36	750,20	0,5062962	18,3917	116	38,9615	27,94	748,10	0,5062978
17,4341	117	35,1890	27,54	—	70044	18,4229	117	35,1892	27,98	—	70047
17,4640	118	34,2088	27,39	—	72147	18,4521	118	34,2062	27,98	—	72148
17,4931	119	34,3333	27,30	749,80	71880	18,4806	119	34,3342	28,01	748,40	71867
17,6597	119	34,3398	27,14	749,10	71873	18,6390	119	34,3388	27,63	748,20	71875
17,6924	118	34,2072	27,40	—	72150	18,6667	118	34,2075	27,72	—	72158
17,7209	117	35,1827	27,58	—	70055	18,6973	117	35,1943	27,63	—	70053
17,7514	116	38,9683	27,65	749,30	62960	18,7272	116	38,9752	27,79	748,10	62962

RIEPILOGO.

116	117	118	119
s 0,5062966	s 0,5070050	s 0,5072151	s 0,5071874

Elementi per la compensazione.

$w_{10} + 5.0 \qquad w_{11} = + 15.0 \qquad w_{12} = + 7.9.$

7. Stazione a Mistretta.

Latitudine = 37°.55′.41″. Longitudine = — 1°.54′.49″ (da M. Mario).

Altitudine della stazione = 921^m.15.

Densità del suolo . . . . = 2.5.

Stati di Hawelk ed andamenti orari, 1906.

Data siderale	DETERMINAZIONE A		Data siderale	DETERMINAZIONE B		And. or. medio
	Stato assoluto	And. or.		Stato assoluto	And. or.	
Agosto	h m s		Agosto	h m s		
24,8960	+ 8.30.16,72		24,8960	+ 8.30.16,15		
		s + 0,002			s — 0,007	s — 0,003
25,8741	16,76		25,8741	15,98		
		+ 0,021			+ 0,035	+ 0,028
26,8702	17,27		26,8702	16,84		

Error medio del medio andamento orario definitivo: ± 0^s.0023.

Osservazioni gravimetriche

Data civile	Pend.	c	t	b	s	Data civile	Pend.	c	t	b	s
Agosto		s	o	mm	s	Agosto		s	o	mm	s
25,4007	116	38,9065	22,01	688,10	0,5063542	26,3945	116	38,9102	22,33	687,10	0,5063519
25,4334	117	35,1360	22,12	—	70622	26,4258	117	35,1390	22,48	—	70598
25,4639	118	34,1603	22,25	—	72709	26,4563	118	34,1628	22,51	—	72691
25,4923	119	34,2863	22,38	688,60	72424	26,4848	119	34,2875	22,62	687,00	72409
25,6444	119	34,2828	22,53	688,10	72425	26,6388	119	34,2835	22,63	686,40	72418
25,6806	118	34,1530	22,76	—	72697	26,6771	118	34,1622	22,81	—	72676
25,7097	117	35,1298	22,62	—	70609	26,6985	117	35,1342	22,75	—	70596
25,7417	116	38,8933	22,57	687,80	63537	26,7277	116	38,9090	22,70	686,00	63502

RIEPILOGO.

116	117	118	119
s 0,5063525	s 0,5070606	s 0,5072693	s 0,5072419

Elementi per la compensazione.

$w_{16} = +9.0 \qquad w_{17} = +6.0 \qquad w_{18} = +14.0 .$

Compensazione della durata di oscillazione.

Per compensare le durate di oscillazioe e determinare l'error medio accidentale a temersi nei valori della gravità, fu usato il solito metodo già da me proposto sin dal 1900 [1]. I calcoli relativi furono eseguiti dal dottor Minèo, in base agli *elementi per la compensazione* riportati sotto il riepilogo di ciascuna stazione.

La tavola che segue dà le ausiliarie $w_{r,s}$ (l. c., pag. 9): le linee si riferiscono ai primi indici, le colonne ai secondi. I dati che si riportano (come tutti i seguenti) sono espressi in unità della 7ª decimale del secondo sidereo.

Valori delle $w_{r,s}$.

	1		2		3		4		5		6
1	− 6,0	1	− 4,0	1	− 2,7	1	+ 3,0	1	− 7,6	1	+ 2,7
2	− 2,0	2	− 8,0	2	− 5,3	2	+ 11,0	2	− 2,2	2	+ 4,2
3	+ 3,0	3	− 5,5	3	+ 1,3	3	+ 9,0	3	− 16,8	3	0,0

[1] Venturi, *Sulla compensazione dei risultati, nelle misure di gravità relativa.* Nuovo Cimento, serie IV, 1906, Pisa.

Da queste si dedussero le risolventi v, V (l. c., pag. 9-11) da cui dipendono le correzioni delle oscillazioni.

Valori delle v_i, V_i.

i	v_i	V_i	i	v_i	V_i	i	v_i	V_i
1	— 6,0	— 10,5	7	— 2,7	— 3,8	13	— 7, 6	— 5,3
2	+ 1,0	0,0	8	— 4,0	+ 6,0	14	+ 1, 6	+ 4,1
3	+ 5,7	+ 3,6	9	+ 4,0	— 2 9	15	— 13,5	— 15,5
4	— 4,0	— 6,8	10	+ 3,0	— 1,4	16	+ 2,7	+ 2,7
5	— 6,0	— 1,5	11	+ 9,5	+ 12,5	17	+ 2,9	+ 2,9
6	— 1,5	— 3,2	12	+ 4,3	— 8,6	18	— 2,3	— 2,3

Da queste, colle formule apposite (l. c., pag. 11) si dedussero le correzioni delle durate di oscillazione dei quattro pendoli in ciascuna stazione:

Correzione delle durate di oscillazione in unità della 7ª decimale di 1ˢ sid.

Pend.	Palermo	Cefalù	Petralia	S. Agata	Patti	Milazzo	Mistretta
116	+ 4,36	+ 1,90	— 5,32	— 3,03	+ 10,67	— 11,58	+ 3,00
117	— 6,14	+ 3,34	— 1,95	+ 0,41	+ 4,09	+ 1,88	— 1,63
118	— 0,89	+ 0,63	+ 7,31	+ 9,70	— 5,73	— 6,72	— 4,30
119	+ 2,67	— 5,88	— 0,03	— 7,08	— 9,03	+ 16,40	+ 2,95
Somme.	0,00	— 0,01	+ 0,01	0,00	0,00	— 0,02	+ 0,02

La nullità delle somme è un controllo. Applicando le precedenti correzioni ai valori riportati nei riepiloghi di ciascuna stazione, si hanno i:

Valori corretti delle durate di oscillazione.

Pend.	Palermo	Cefalù	Petralia	S. Agata	Patti	Milazzo	Mistretta
116	0ˢ.5062965	0ˢ.5062943	0ˢ.5063736	0ˢ.5062978	0ˢ.5062977	0ˢ.5062794	0ˢ.5063528
117	70041	70018	70814	70054	70054	69871	70604
118	72132	72112	72905	72147	72145	71949	72689
119	71853	71830	72663	71866	71865	71681	72422

Colla formula (22) della cit. Mem., pag. 12, fu calcolato l'error medio unitario ε che compete a ciascuna determinazione di *una* durata di oscillazione di ogni pendolo. Si trovò:

$$\varepsilon = 0^s,0000007.8\ ;$$

e l'error medio E a temersi sopra ciascun pendolo medio, compensato, errore che, nel caso attuale, è dato dalla formula (l. c., pag. 14)

$$E = \varepsilon \sqrt{\frac{10}{28}} = \varepsilon \sqrt{0,3571}\,,$$

risultò

$$E = 0^s,0000004.7\ .$$

Deduzione del valore della gravità nelle varie stazioni.

Il valore della gravità a Palermo è quello dedotto dai confronti con Vienna e con Padova, e riportato in altra pubblicazione [1], cioè:

$$g = 980^{cm},086.6 \pm 0^{cm},004\,.$$

Da questo dedurremo i valori di gravità nelle altre stazioni, colla solita formula:

$$g_r = g\,\frac{s_p^2}{s_r^2}\,,$$

ove g_r è la gravità nella stazione r^a, s_r, s_p le durate di oscillazione di uno stesso pendolo (qualunque, del resto, dopo la compensazione) nella stazione r^a e alla Martorana. Si ebbero i seguenti valori, per le località di ciascuna stazione, ove furon eseguite le osservazioni:

	cm
Cefalù	g = 980,095
Petralia sottana	" 979,789
S. Agata	" 980,082
Patti	" 980,082
Milazzo	" 980,150
Mistretta	" 979,869

Le relative riduzioni al livello del mare, secondo le altitudini sopra riportate sono, dicendo g_0 la gravità ridotta al detto livello:

$$g_0 - g$$

Cefalù	Petralia	S. Agata	Patti	Milazzo	Mistretta
15	311	6	46	2	283

([1]) Venturi, *Riassunto dei lavori ecc.* Questi Rendiconti, vol. XV, fasc. 11, anno 1906.

in unità di millesimi di centimetro. Poi si calcolarono le correzioni dovute alle masse sottostanti alla stazione, e a quelle circostanti, colla nota formula

$$g_0'' - g_0 = \frac{3}{5}\frac{\theta}{\theta_m}(g - g_0) + \text{riduzione topografica}$$

essendo θ la densità del terreno ove giace la stazione, e $\theta_m = 5{,}6$. Si ebbero, così, i

Valori di $g_0'' - g_0$

Cefalù	Petralia	S. Agata	Patti	Milazzo	Mistretta
0	— 95	+ 1	— 10	— 1	— 89

sempre in milles. di centimetro. Infine, pel calcolo delle gravità teoriche γ_0 fu usata la formula del 1901. Si ebbe così lo specchio finale seguente, ove g indica la gravità osservata nella stazione: g_0 quella ridotta al livello del mare: g_0'' è la stessa, liberata dall'azione delle masse sovrastanti all'ellissoide di riferimento. L'*anomalia di gravità* è la differenza $g_0'' - \gamma_0$, e vien data nell'ultima colonna.

Valori della gravità.

STAZIONE	g	g_0	g_0''	γ_0	Anomalia
	cm	cm	cm	cm	
Cefàlù	980,095	980,110	980,110	980,009	+ 102
Petralia . . .	979,789	980.100	980,007	979,988	+ 19
S. Agata . . .	980,082	980,088	980,089	980,011	+ 78
Patti	980,082	980,128	980,118	980,017	+ 101
Milazzo . . .	980,150	980,152	980,151	980,024	+ 127
Mistretta . . .	979,869	980,153	980,063	979,999	+ 64

L'error medio di questi valori è dato, nella suddetta Memoria a pag. 16, dalla formula:

$$M_g = 27{,}5\,\frac{E}{S}\,,$$

ove E è il valore precedente, ed S il medio valore delle oscillazioni. Viene, pel caso nostro,

$$M_g = \pm\, 0^{cm}{,}002.6\,,$$

valore molto piccolo, come gli analoghi riferentisi alle altre campagne.

Riportiamo, ora, in uno specchio complessivo, tutti i valori della gravità da me determinati in Sicilia, sino al 1906 incluso, con riferimento al sistema di Palermo del 1905, collegato con Padova e con Vienna. Ordinando per valori decrescenti delle anomalie, riferite alla formula di Helmert del 1901, abbiamo:

Anno	STAZIONE	g	g_0	g_0''	γ_0	Anomalie
		cm	cm	cm	cm	cm
1899	Ustica . . .	979,144	980,221	980,198	980,067	+ 0,131
1906	Milazzo . . .	980,150	980,152	980,151	980,024	+ 0,127
1905	Vittoria . . .	979,986	980,040	980,023	979,913	+ 0,110
1899	Favignana . .	980,999	980.101	980,101	979,999	+ 0,102
1906	Cefalù . . .	980,095	980,110	980,110	980,009	+ 0,102
1899	Pantelleria . .	979,947	980,022	980,003	979,902	+ 0,101
1906	Patti	980,082	980,128	980,118	980,017	+ 0,101
1899	Trapani . . .	980,094	980.095	980,095	979,006	+ 0,089
1906	S. Agata. . .	980,082	980,088	980,089	980,011	+ 0,078
1899 1905	**Palermo** . .	980,087	980,093	980,092	979,015	+ 0,077
1900	Valverde . .	980,072	980,091	980,086	979,014	+ 0,072
1904	Termini . . .	980,061	980,069	980,068	979,003	+ 0,065
1906	Mistretta . .	979.869	980,153	980,063	979,999	+ 0,064
1904	Corleone. . .	979,898	980,091	980,033	979,977	+ 0,056
1905	Sciacca . . .	979,994	980,019	980,016	979,961	+ 0,055
1905	Terranova . .	979,963	979,974	979,972	979,923	+ 0,049
1905	Mazzara . . .	980,010	980,014	980,013	979,974	+ 0,039
1906	Petralia . . .	979,789	980,100	980,007	979,988	+ 0,019
1905	Licata . . .	979,934	979,941	979,939	979,927	+ 0,012
1904	Vicaretto . .	979.832	979,999	979,956	979.977	— 0,021
1905	Girgenti. . .	979,851	979,943	979,917	979,944	— 0,027
1904	Castrogiovanni	979,720	979,998	979,935	979,965	— 0,030
1904	Caltanissetta .	979,770	979,942	979,891	979,961	— 0,070

Senza entrare, qui, in discussione su questi risultati, basterà osservare come sulla costa Nord dell'Isola, le anomalie positive sono le più forti, mentre lungo la costa Sud, e specialmente verso Ovest, esse sono molto inferiori alle prime. La debolezza delle anomalie sulle coste marine, è un fenomeno non troppo frequente, e costituisce un risultato notevole, specie pel geologo. Nel centro dell'Isola e nei distretti minerarî, le anomalie divengono negative; la qual cosa si connette indubbiamente colla struttura del sottosuolo di tali particolari regioni.

Matematica. — *Sopra certe equazioni integrali*. Nota del Socio S. PINCHERLE.

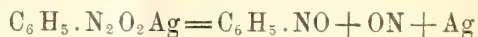
Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

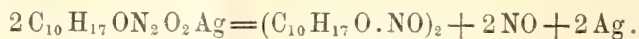
Chimica. — *Sopra la decomposizione di alcuni sali d'argento* (1). Nota del Corrispondente A. ANGELI, e di V. CASTELLANA ed R. FERRERO.

Le presenti ricerche, intorno alle quali venne già fatta una Comunicazione preliminare a questa Accademia (2), portano una conferma alla ipotesi che uno di noi fece cinque anni or sono (3), sul modo con cui si deve spiegare la scomposizione che possono subire alcuni sali d'argento.

Dopo i sali dell'acido nitroidrossilamminico, benzolsolfoidrossammico e dell'isopernitrosocanfora, vennero presi in esame i sali d'argento della nitrosofenilidrossilammina e dell'acido mentonbisnitrosilico.

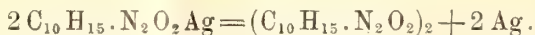
Il primo fornisce nitrosobenzolo, biossido di azoto ed argento:

$$C_6H_5 . N_2O_2Ag = C_6H_5 . NO + ON + Ag$$

Nel secondo caso si forma bisnitrosomentone:

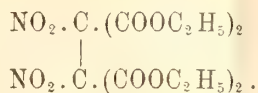
$$2\,C_{10}H_{17}ON_2O_2Ag = (C_{10}H_{17}O . NO)_2 + 2\,NO + 2\,Ag .$$

Nel caso invece del sale d'argento dell'acido diazobenzolico (fenilnitrammina) isomero della nitrosofenilidrossilammina, il prodotto è stabile, tanto che può venire ricristallizzato dall'acqua bollente: forse ciò dipende dal fatto che affinchè queste decomposizioni possano effettuarsi, è necessario che il metallo sia poco elettroaffine e che l'acido sia molto debole; è noto infatti che l'acido diazobenzolico è più forte dolla nitrosofenilidrossilammina (4).

Ulteriori ricerche ci permetteranno di decidere se questa ipotesi corrisponde alla realtà.

Come venne dimostrato ancora lo scorso anno, il sale argentico della pernitrosocanfora, perde il metallo, ed il residuo acido si raddoppia:

$$2\,C_{10}H_{15} . N_2O_2Ag = (C_{10}H_{15} . N_2O_2)_2 + 2\,Ag .$$

(1) Lavoro esegiito nel R. Istituto di studî Superiori in Firenze.
(2) Questi Rendiconti (1908), vol. XVII, pag. 695.
(3) A. Angeli e F. Angeli, Gazzetta Chimica, XXIV (*a*), pag. 54.
(4) Hantzsch, Berliner Berichte, XXXV (1902), pag. 266.

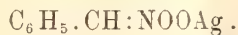
Evidentemente si tratta di un processo di ossidazione analogo a quelli che talora vengono effettuati per via elettrolitica: basti ricordare la formazione dei persolfati, dei percarbonati, e che i sali dell'etere nitromalonico forniscono il prodotto (1)

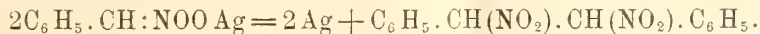
$$\begin{array}{l} NO_2.C.(COOC_2H_5)_2 \\ \quad\;\; | \\ NO_2.C.(COOC_2H_5)_2 . \end{array}$$

In questi casi è necessario l'impiego della corrente; nelle reazioni da noi studiate invece, il processo si compie spontaneamente non solo, ma quando si opera su quantità relativamente grandi di sostanza, bisogna raffreddare con ghiaccio, affinchè il calore che si sviluppa nella reazione non abbia da decomporre i prodotti che si vogliono ottenere.

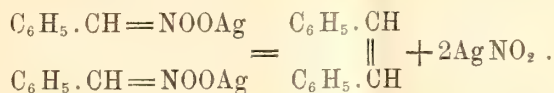
La reazione che si osserva nella pernitrosocanfora, si può ripetere sulla pernitrosodicanfora, perchè anche questa fornisce un sale d'argento che subisce una scissione analoga.

È interessante notare a questo riguardo che il sale d'argento della pernitrosocanfora, quando venga seccato rapidamente ed a freddo, conserva il suo colore giallo caratteristico, perchè si mantiene inalterato: esso si scompone solamente quando è umido. Ciò dimostra come molto probabilmente la scissione di questo sale in presenza dell'acqua sia dovuta alla sua solubilità, per quanto piccola essa sia, ed alla debole elettroaffinità dei due ioni nei quali esso si trova dissociato.

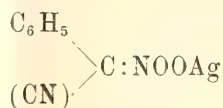
In modo analogo si decompone il sale d'argento dell'isofenilnitrometano:

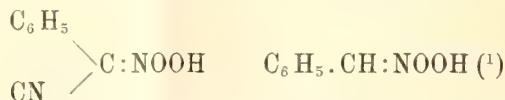
$$C_6H_5.CH:NOOAg .$$

Anche esso si scinde in argento metallico ed in due binitroderivati stereoisomeri identici a quelli che I. Schmidt (2) ottenne per azione dell'acido nitroso sullo stilbene:

$$2C_6H_5.CH:NOO\,Ag = 2\,Ag + C_6H_5.CH(NO_2).CH(NO_2).C_6H_5 .$$

Contemporaneamente si formano anche stilbene e nitrito d'argento, dovuti evidentemente alla reazione secondaria:

$$\begin{array}{l} C_6H_5.CH{=}NOOAg \\ C_6H_5.CH{=}NOOAg \end{array} = \begin{array}{l} C_6H_5.CH \\ \qquad\;\; \| \\ C_6H_5.CH \end{array} + 2AgNO_2 .$$

(1) Ulpiani e Gasparini, Gazzetta Chimica (1902), 6, pag. 235.
(2) Berliner Berichte, XXXIV (1901), pag. 3537.

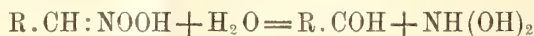
Invece il sale d'argento

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ (CN) \end{matrix} \!\!>\! C:NOOAg$$

è dotato di grande stabilità; anche ciò dipenderà dal fatto che dei due acidi

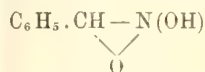
$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ CN \end{matrix} \!\!>\! C:NOOH \qquad C_6H_5.CH:NOOH$$ [1]

il primo è senza dubbio più forte del secondo. È noto che il residuo (CN) aumenta in modo notevole l'energia degli acidi; infatti mentre per l'acido acetico si ha $K = 0,0018$, per l'acido cianacetico si ha invece $K = 0,370$ [2].

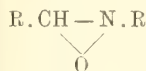
Il dinitrodifeniletano, nei due isomeri, conformemente a quanto ha osservato Schmidt, per azione della potassa acquosa, viene decomposto con formazione di benzaldeide; con la potassa alcoolica invece perde acido nitroso per dare un magnifico prodotto che studieremo più tardi.

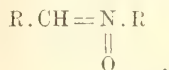
A questo riguardo faremo notare che i sali degli acidi nitronici, come ha trovato Nef [3], per azione degli acidi possono venire scissi in aldeidi e protossido di azoto; molto probabilmente in questo caso, in una prima fase si forma biossiammoniaca,

$$R.CH:NOOH + H_2O = R.COH + NH(OH)_2$$

la quale poi, perdendo acqua, fornisce protossido.

[1] Come è noto, alcuni attribuiscono a questi acidi la forma

$$C_6H_5.CH - N(OH) \text{ (con ponte } O \text{ tra C e N)}$$

A questo riguardo farò osservare che i nitroderivati sono stabili al permanganato, mentre invece non lo sono i sali degli acidi nitronici corrispondenti. Del pari non sono stabili al permanganato i prodotti

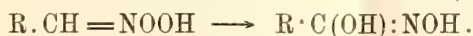
$$R.CH - N.R \text{ (con ponte } O \text{ tra C e N)}$$

e ciò non mi sembra stia in buon accordo con questa formola di struttura. Sarebbe preferibile l'altra:

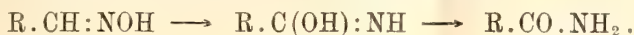
$$R.CH = N.R \text{ (con } = O \text{ su N)}$$.

Accennerò infine che queste ultime sostanze reagiscono facilmente con il reattivo di Grignard per dare prodotti che mi riservo di studiare. A. Angeli.

[2] W. Ostwald, Zeit für phys. Chemie, III (1889), 178.

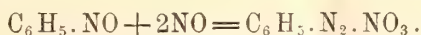
[3] Liebig's Annalen, 280, pag. 263.

Invece gli stessi sali degli acidi nitronici per azione dei cloruri acidi (per es. del cloruro di benzoile) forniscono derivati degli acidi idrossammici:

$$R.CH=NOOH \longrightarrow R\cdot C(OH):NOH.$$

Avviene quindi la migrazione di un atomo di ossigeno dall'azoto al carbonio che, secondo noi, corrisponde alla trasformazione delle ossime in ammidi:

$$R.CH:NOH \longrightarrow R.C(OH):NH \longrightarrow R.CO.NH_2.$$

Come l'anno scorso abbiamo accennato, le decomposizioni studiate possono avere importanza anche quando vengano considerate dal lato biologico e l'azione medicamentosa dei sali di argento (e di mercurio) molto probabilmente è dovuta alle cariche elettriche che perdono gli ioni metallici nel ridursi allo stato neutro: sarebbero appunto tali cariche che determinano processi locali di ossidazione analoghi a quelli finora presi in esame. Tali processi potranno naturalmente compiersi solamente in determinati punti, dove cioè si trovano sostanze atte a fornire sali capaci di subire le scissioni accennate. In appoggio a questa ipotesi, sta il metodo di ricerca istologica dell'illustre Golgi: le cellule del tessuto nervoso per azione dei sali d'argento (e mercurio) mettono in evidenza alcuni elementi per effetto del metallo che ivi si separa (¹); tali elementi devono perciò contenere prodotti che sono dotati delle proprietà prima studiate. Gli ioni metallici si potrebbero in questi casi paragonare a proiettili che colpiscono determinati punti: gli ioni agirebbero per mezzo della loro carica elettrica, ed i poiettili in seguito alla forza viva da cui sono animati.

Nitrosofenilidrossilammina. — Il sale sodico di questa sostanza fornisce per doppia decomposizione il sale d'argento, il quale poi imbrunisce con separazione di argento metallico; contemporaneamente si sviluppa biossido di azoto e si forma nitrosobenzolo. La scissione del sale segue perciò la reazione indicata sopra. Quando però si cerca di raccogliere il biossido ponendo il sale umido in una campanella sopra mercurio, si nota lo sviluppo di un gas inerte, azoto, che si forma in seguito alla reazione scoperta da Bamberger (²):

$$C_6H_5.NO+2NO=C_6H_5.N_2.NO_3.$$

L'azoto è dovuto appunto alla decomposizione del nitrato di diazobenzolo formatosi in una prima fase.

Acido mentonbisnitrosilico. — L'acido mentonbisnitrosilico venne preparato seguendo le indicazioni di Baeyer (³); la soluzione neutralizzata con soda fornisce con nitrato d'argento il sale che del pari annerisce con sviluppo

(¹) Rend. Istituto Lombardo (1879), serie 2ª, vol. XII, fasc. 5, seduta 6 marzo; Riforma medica (1891), pag. 142 e seg.

(²) Berliner Berichte, XXX, pag. 512.

(³) Ibid., XXVIII, pag. 1587.

di biossido di argento e formazione di bisnitrosomentone, identico a quello da cui si è partiti.

Pernitrosocanfora. — Alla soluzione di gr. 2-3 di sodio in circa 30 cc. di alcool, si aggiungono raffreddando gr. 19,6 di pernitrosocanfora; quando anche questa è sciolta, si aggiunge acqua, ed il liquido limpido e raffreddato fortemente con ghiaccio viene trattato con la soluzione acquosa e concentrata di 17 gr. di nitrato d'argento. Precipita immediatamente il sale d'argento colorato in giallo, che a temperatura ordinaria rapidamente annerisce.

Dopo un'ora circa, e sempre in presenza di ghiaccio, viene raccolto su filtro alla pompa e lavato accuratamente, quindi sospeso in acqua, si lascia fino al domani, avendo cura di porre sopra il liquido uno strato di qualche centimetro di etere. Non seguendo questa cautela, la massa si riscalda ed il prodotto in gran parte si resinifica. Trascorso questo tempo si lascia evaporare l'etere all'aria, ed il prodotto, nero per l'argento ridotto, viene raccolto nuovamente su filtro e quindi estratto molte volte con etere a caldo. Si ottiene così una sostanza bianca, cristallina, poco solubile nell'etere e nell'alcool, facilmente solubile nel benzolo, da cui si separa in forma di grandi prismi dotati di vivo splendore. Fonde a 168° con decomposizione.

I. gr. 0,2056 di sostanza, diedero gr. 0,4643 di CO_2 e gr. 0,1436 di H_2O.
II. gr. 0,1635 di sostanza, diedero cc. 20,8 di azoto a 22° e 749 mm.

In cento parti:

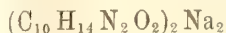
	Trovato		Calcolato per $(C_{10}H_{15}N_2O_2)_2$
	I	II	
C	61,60	—	61,53
H	7,76	—	7,69
N	—	14.36	14,36

Molto probabilmente è un derivato della dicanfora; al pari della pernitrosocanfora con acido solforico concentrato sviluppa protossido di azoto.

Anche questa sostanza può fornire un sale sodico. che senza dubbio deriva da una forma isomera.

Grammi 6 del prodotto vengono sciolti a caldo nella sufficiente quantità di benzolo ed il liquido così ottenuto si mescola con la soluzione di gr. 0,7 di sodio in 30 cc. di alcool assoluto; riscaldando a b. m. il liquido si colora in giallo e dopo pochi minuti si separa il sale sodico colorato in giallo. Viene raccolto su filtro e lavato con alcool ed etere. Si deve conservare al riparo dell'aria perchè viene decomposto anche dall'anidride carbonica.

Seccato nel vuoto possiede una composizione che corrisponde alla formola

$$(C_{10}H_{14}N_2O_2)_2Na_2$$

Gr. 0,4984 di sostanza, diedero gr. 0,1658 di solfato sodico.

In cento parti:

	Trovato	Calcolato
Na	10,77	10,59

Questo sale, sciolto in alcool, per azione del ioduro di etile, fornisce facilmente l'etere bietilico corrispondente. Purificato dall'etere di petrolio si presenta sotto forma di cristalli incolori, che fondono verso 140° con decomposizione.

I. gr. 0,2078 di sostanza, diedero cc. 22 di azoto a 8° e 750 mm.
II. gr. 01915 » » 20,4 di azoto a 11° e 746 mm.

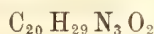
In cento parti:

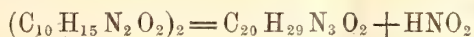
	Trovato		Calcolato per $(C_{10}H_{14}N_2O_2)_2 . (C_2H_5)_2$
	I	II	
N	12,61	12,51	12,55

La soluzione del sale sodico, per azione dell'anidride carbonica, precipita una sostanza bianca; con gli acidi minerali si ha del pari formazione di precipitato, che poi si ridiscioglie nell'eccesso dell'acido e ricompare per aggiunta di ammoniaca.

Il prodotto ottenuto con anidride carbonica, purificato dall'etere di petrolio, si presenta sotto forma di cristalli incolori, che fondono a 132° con decomposizione; quello ottenuto per mezzo dell'acido solforico diluito e ricristallizzato dal benzolo presenta lo stesso aspetto e si decompone a 142°. Evidentemente si tratta di un prodotto più puro.

La composizione della sostanza corrisponde alla formola:

$$C_{20}H_{29}N_3O_2$$

essa si forma senza dubbio secondo l'eguaglianza:

$$(C_{10}H_{15}N_2O_2)_2 = C_{20}H_{29}N_3O_2 + HNO_2$$

Infatti nel liquido si riscontrano notevoli quantità di acido nitroso.

I. gr. 0,1861 di sostanza, diedero gr. 0,4798 di CO_2 e gr. 0,1440 di H_2O.
II. gr. 0,1542 di sostanza, diedero cc. 16,6 di azoto a 20° e 762 mm.
III. gr. 0,1854 » » » 19 » 8° e 755 »

In cento parti:

	Trovato			Calcolato
	I	II	III	
C	70,31	—	—	69,97
H	8,59	—	—	8,45
N	—	12,34	12,37	12,24

Il prodotto delle analisi I e II venne preparato con acido solforico diluito; quello della III per mezzo dell'anidride carbonica.

La sostanza ha carattere nettamente basico, come lo dimostra la sua solubilità in acido solforico diluito; con acido picrico, in soluzione alcoolica, fornisce un picrato che fonde a 147°; ad ogni molecola di base si addizionano due di acido picrico.

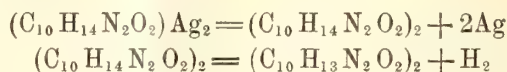
gr. 0,1045 di sostanza diedero cc. 14,2 di azoto a 17° e 756 mm.

In cento parti:

	Trovato	Calcolato per $C_{32}H_{35}N_9O_{16}$
N	15,68	15,73

Pernitrosodicanfora. — Anche questa sostanza, al pari della pernitrosocanfora da cui deriva, per doppia decomposizione del sale sodico, fornisce un sale d'argento che spontaneamente si scinde in argento metallico ed in un nuovo prodotto di ossidazione. Si opera come nel caso del sale della pernitrosocanfora, vale a dire ponendo sopra il sale d'argento, sospeso in acqua, uno strato di etere. Dopo 24 ore si estrae ripetutamente con questo solvente e così si ottiene un prodotto cristallino che fonde a 153°.

L'analisi dimostra che si tratta di un composto che per ogni gruppo canforico contiene un atomo di idrogeno in meno, oltre a quello perduto in seguito alla separazione di argento:

$$(C_{10}H_{14}N_2O_2)Ag_2 = (C_{10}H_{14}N_2O_2)_2 + 2Ag$$
$$(C_{10}H_{14}N_2O_2)_2 = (C_{10}H_{13}N_2O_2)_2 + H_2$$

Questo idrogeno molto probabilmente viene tolto dall'ossido di argento che con tutta facilità si forma in ambiente alcalino.

I. gr. 0,2195 di sostanza, diedero gr. 0,5037 di CO_2 e gr. 0,1380 di H_2O
II. gr. 0,1600 di sostanza, diedero cc. 19,8 di azoto a 14° a 756 mm.

In cento parti:

	Trovato		Calcolato per $C_{20}H_{26}N_4O_4$
	I	II	
C	62,58	—	62,17
H	6,98	—	6,73
N	—	14,47	14,50

Isopernitrosofencone ed isopernitrosobromocanfora. — Abbiamo estese le esperienze anche a queste due sostanze, che noi preparammo per la prima volta parecchi anni or sono, ma il risultato fu negativo. Ciò dipende molto probabilmente dal fatto che questi composti, a differenza dei precedenti non hanno carattere acido; perciò non forniscono sali e nemmeno reagiscono col diazometano. Evidentemente si tratta di una isomeria dovuta ad altra causa che noi ci riserviamo di studiare.

Isofenilnitrometano. — Venne trasformato dapprima nel sale sodico del corrispondente acido nitronico e quindi per doppia decomposizione con nitrato d'argento, nel sale argentico, operando in presenza di ghiaccio. Si lavò con acqua, ed ancora umido, in presenza di ghiaccio e di etere, venne lasciato sino al domani. Il colore, dal bianco passa al grigio e successivamente al nero: il liquido acquoso e l'etere diventano giallognoli. Evaporato l'etere all'aria, si raccolse la massa sopra filtro e successivamente si estrasse ripetutamente con etere a caldo. Dall'etere si separa dapprima un prodotto poco solubile in questo solvente e che trovammo identico con un campione di *α-dinitrodifeniletano*, che ci venne favorito dal prof. I. Schmidt.

Gr. 0,1026 di sostanza, diedero cc. 9,6 di azoto a 25° e 766 mm.

In cento parti:

	Trovato	Calcolato per $C_6H_5.CH(NO_2).CH(NO_2).C_6H_5$
N	10,52	10,30

Presenta in modo spiccato la reazione di Konowalow (1).

Quando si è separato questo prodotto, per evaporazione dell'etere rimane un residuo costituito da due sostanze che si separano per mezzo di grandi quantità di etere petrolico; questo solvente scioglie lo *stilbene* e lascia indietro un composto che ha tutti i caratteri del *β-dinitrodifeniletano*, preparato la prima volta da I. Schmidt.

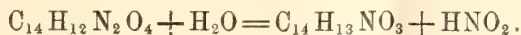
I. gr. 0,1600 di sostanza, diedero cc. 14,6 di azoto a 26° e 762 mm.
II. gr. 0,0911 » » » 8,5 » a 26° e 764 »

In cento parti:

	Trovato		Calcolato per $C_{14}H_{12}N_2O_4$
	I	II	
N	10,15	10,53	10,30

Presenta la reazione di Konowalow.

La sua soluzione alcoolica, per trattamento con etilato sodico, a freddo, dà un liquido che non intorbida per aggiunta di acqua. Acidificando invece, si separa un prodotto che purificato dall'alcool si ottiene sotto forma di aghi incolori che fondono verso 125°. È stabile al permanganato e perciò non contiene doppî legami. Contemporaneamente si forma acido nitroso; molto probabilmente la sua formazione si potrà esprimere per mezzo dell'eguaglianza:

$$C_{14}H_{12}N_2O_4 + H_2O = C_{14}H_{13}NO_3 + HNO_2 .$$

(1) Berliner Berichte, XXVIII (1895), pag. 1850.

Gr. 0,2093 di sostanza, diedero cc. 10,4 di azoto a 19° e 764 mm.

In cento parti:

	Trovato	Calcolato per $C_{14}H_{13}NO_3$
N	5,74	5,75

La piccola quantità di prodotto che avevamo a nostra disposizione, non ci ha permesso di continuare lo studio; per mezzo di ulteriori esperienze, che eseguiremo nel prossimo anno accademico, ci riserbiamo di chiarire anche la struttura di questa sostanza.

Continueremo lo studio di queste reazioni.

Matematica. — *Sulla formula integrale di Fourier.* Nota di GIUDITTA GRAZIANI, presentata dal Socio V. VOLTERRA.

Meccanica — *Sul moto dei filetti vorticosi di forma qualunque.* Nota di L. S. DA RIOS, presentata dal Socio LEVI-CIVITA.

Le Note precedenti saranno pubblicate nel prossimo fascicolo.

Meteorologia — *Andamento diurno della pressione barometrica, dell' umidità relativa e della tensione del vapore, alla Capanna Margherita e ad Alagna* [1]. Nota dei dottori C. ALESSANDRI e F. EREDIA, presentata dal Socio V. VOLTERRA.

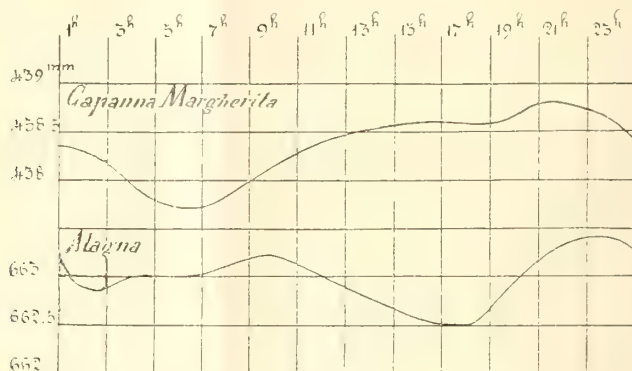
Pressione barometrica. Nella seguente tabella trascriviamo i valori dedotti dalle osservazioni eseguite nel 1907-1908, dal 21 luglio al 18 settembre.

Pressione barometrica osservata in Luglio, Agosto e Settembre 1907 e 1908.

Ore	3ª decade Luglio		1ª decade Agosto		2ª decade Agosto		3ª decade Agosto		1ª decade Settembre		2ª decade Settembre		Valori medi	
	Capanna Margherita	Alagna	Capanna Margherita	Alagna	Capanna Margherita	Alagna	Capanna Margherita	Alagna	Capanna Margherita	Alagna	Capanna Margherita	Alagna	Capanna Margherita	Alagna
1h	439.44	—	439.47	—	437.38	—	438.89	—	438.58	—	436.22	—	mm 438.33	—
2	439.27	663.13	439.32	660.82	437.65	662.10	439.16	663.55	438.39	663.32	436.08	663.75	438.31	662.75
3	439.25	—	439.09	—	437.49	—	439.00	—	438.27	—	435.97	—	438.18	—
4	438.99	663.47	438.98	662.68	437.39	661.93	438.40	663.39	438.10	663.18	435.83	663.64	437.95	662.97
5	438.88	—	438.87	—	437.26	—	438.29	—	437.95	—	435.55	—	437.80	—
6	438.78	662.96	438.81	662.67	437.22	661.99	438.26	663.35	437.86	663.12	435.45	663.68	437.73	662.97
7	438.81	—	438.74	—	437.24	—	438.27	—	437.88	—	435.46	—	437.74	—
8	438.89	663.03	438.95	662.78	437.33	662.19	438.34	663.44	437.92	663.40	435.59	663.77	437.84	663.10
9	438.97	—	439.08	—	437.49	—	438.46	—	438.13	—	435.75	—	437.98	—
10	439.09	663.06	439.20	662.78	437.60	662.13	438.56	663.57	438.32	663.52	436.00	664.06	438.13	663.20
11	439.22	—	439.35	—	437.75	—	438.71	—	438.45	—	436.26	—	438.30	—
12	439.31	662.94	439.42	662.60	437.82	661.93	438.67	663.42	438.56	663.29	436.35	663.82	438.36	663.00
13	439.39	—	439.52	—	437.91	—	438.86	—	438.66	—	436.47	—	438 47	—
14	439.42	662.74	439.55	662.28	438.04	661.60	438.92	663.13	438.62	662.93	436.51	663.56	438.51	662.71
15	439.45	—	439.58	—	438.09	—	438.99	—	438.62	—	436.55	—	438.55	—
16	439.46	662.64	439.56	662.13	438.14	661.99	438.99	662.96	438.66	662.70	436.59	663.40	438.57	662.60
17	439.48	—	439 58	—	438.10	—	439.03	—	438.77	—	436.58	—	438.59	—
18	439.49	662.36	439.57	661.99	438.06	661.49	438.97	662.99	438.77	662.70	436.53	663.49	438.57	662.50
19	439.48	—	439.57	—	438.12	—	438.94	—	438.77	—	436.64	—	438.59	—
20	439.55	662.80	439.60	662.20	438.17	661.99	439.05	663.44	438.85	663.26	436.73	664.08	438.65	662.96
21	439.63	—	439.73	—	438.18	—	439.14	—	438.89	—	436.73	—	438.80	—
22	439.64	663.16	439.77	662.75	438.17	662.28	439.12	663.66	438.83	663.52	436.79	664.61	438.80	663.33
23	439.60	—	438.85	—	438.09	—	439.06	—	438.77	—	436.80	—	438.70	—
24	439.55	663.28	439.69	662.86	437.98	662.28	439.00	663.79	438.85	663.50	436.79	664.72	438.65	663.41

[1] In una Nota precedente abbiamo riassunto le osservazioni termometriche raccolte nella campagna meteorologica 1907 e 1908; riassumiamo ora le osservazioni riguardanti gli altri fenomeni meteorologici.

Considerando i valori medii risulta come alla Capanna Margherita la pressione media nelle varie ore del giorno prova una debolissima variazione mentre ad Alagna la variazione diurna è più forte.

La differenza tra il valore massimo diurno e il valore minimo diurno si ha per la Capanna Margherita in $1^{mm},07$, e per Alagna in $0^{mm},91$; adunque alla Capanna Margherita pur notandosi una maggiore escursione, si ha una più regolare variazione diurna rispetto a quella che si osserva ad Alagna. Rappresentando graficamente i valori medi innanzi dati si hanno i seguenti andamenti:

La curva di Alagna mostra un minimo principale intorno a 16^h e un minimo secondario nelle prime ore del mattino; un massimo principale intorno 22^h e un massimo secondario intorno a 10^h. La curva della Capanna Margherita mostra un minimo intorno a 6^h, un massimo intorno a 21^h; nelle ore pomeridiane da 16^h a 19^h i valori oscillano tra 458,57 e 458,59, cosicchè dànno luogo a una stazionarietà della pressione corrispondentemente quasi al minimo barometrico principale che si nota ad Alagna.

Come è noto le osservazioni del periodo diurno del barometro in alta montagna, col crescere della altezza e specialmente in cime isolate, tendono verso un periodo unico con un massimo pomeridiano e un minimo mattutino [1]. Difatti considerando le curve di Ginevra, Berna, M. Säntis e Monte Bianco si nota come i due massimi vanno progressivamente accostandosi e il minimo diurno frapposto sempre più attenuandosi fino a ridursi a $0^{mm},1$ sotto il massimo serale. Invece il minimo notturno si mantiene ben definito anzi si accentua. E questo residuo di doppia oscillazione, che si osserva ancora sul Monte Bianco, può attribuirsi al fatto che ivi la ΔT, per la vicinanza del rilievo montuoso, non si può ritenere rigorosamente nulla. Nella curva della capanna Margherita il minimo pomeridiano è quasi scomparso, cosicchè le condizioni locali pare che influiscano poco sui valori barometrici lassù raccolti.

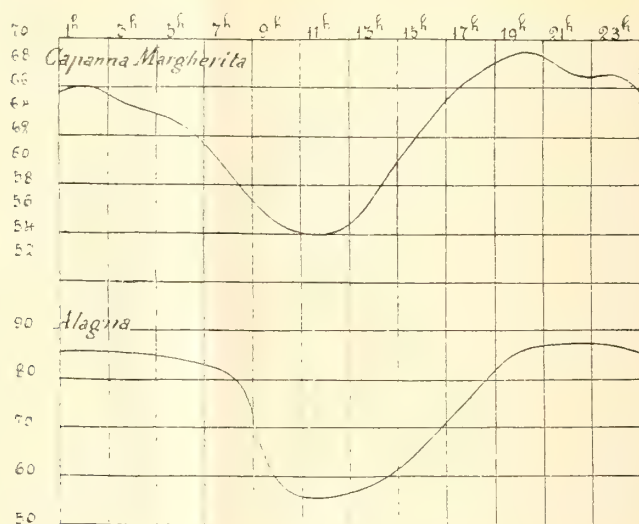
[1] De Marchi L., *Teoria della doppia oscillazione diurna al barometro*, Atti del R. Istituto Veneto di Scienze, Lettere ed Arti. Tomo LXVI, dispensa 6ª, Venezia 1908.

Umidità relativa. Nella tabella che segue trascriviamo i valori medii dell'umidità relativa dell'aria.

Umidità relativa osservata in Luglio, Agosto e Settembre del 1907 e del 1908.

Ore	3ª decade di Luglio		1ª decade di Agosto		2ª decade di Agosto		3ª decade di Agosto		1ª decade di Settembre		Valori medi	
	Capanna Margherita	Alagna	Capanna Margherita	Alagna	Capanna Margherita	Alagna	Capanna Margherita	Alagna	Capanna Margherita	Alagna	Capanna Margherita	Alagna
1ª	66.35	84.55	66.90	84.10	74.15	86.40	65.20	86.65	56.25	86.15	65.77	85.57
2	67.00	85,20	63.55	84.75	77.75	85.50	61.10	86.65	55.50	86.70	65.98	85.76
3	63.60	84.85	65.35	83.70	76.05	85.80	60.90	86.15	57.65	85.35	64.71	85.17
4	62,75	85.25	59.80	85.10	78.75	85.80	62.60	85.65	57.10	83.75	64.20	85.11
5	57.05	84.45	63.55	85.80	75.65	85.70	64.45	85.05	56.35	82.80	63.41	84.86
6	58.45	84.60	63.45	85.15	73.50	85.00	63.30	84.10	58.60	81.70	63.36	84.11
7	57.50	85.35	58.15	81.55	70.50	85.70	62.40	83.75	58.05	79.40	61.32	83.05
8	54.50	82.00	54.85	84.60	69.70	83.30	58 30	81.50	54.80	82.10	58.43	82.70
9	52.70	69.45	55.20	71.65	68.10	70.45	56.05	71.55	51.85	70.40	56.78	70.70
10	51.25	58.95	56.00	61.40	62.00	56.70	52.95	59.60	50.80	57.75	54.60	58.88
11	50.15	56.75	59.50	59.40	59.85	53.85	50.60	57.65	49.85	52.00	53.99	55.93
12	49.40	58.60	60.25	59.15	59.35	52.95	50.75	55.85	49.70	51.60	53.89	55.63
13	55.15	59.00	62.20	59.05	57.80	53.70	51.30	58.10	51.85	54.30	54.66	56.83
14	54.50	59.40	62.80	60.15	60.20	55.60	53.75	59 55	54.45	56.00	57.14	58.14
15	60.10	65.55	65.00	62.25	64.35	59.80	54.70	62.05	56.10	58.55	60.05	61.64
16	61.60	68.60	68.60	66.40	67.35	64.95	58.00	67.15	55.55	65.50	62.23	66 52
17	64.70	68.20	72.50	71.10	70.40	69.95	61.00	70.70	57.15	72.65	65.16	70.52
18	67.55	73.20	70.80	77.40	67.90	75.00	66.20	76.75	60.50	77.95	66.59	76.06
19	67.35	79.35	71.80	82.95	71.85	81.00	64.50	82.60	64.05	84.40	67.91	82.06
20	69. 60	84.45	71.35	84.25	72.30	84.85	64.80	85.40	66.65	85.00	68.94	84.79
21	68.15	86.40	73.45	84.40	72.40	86.45	65.00	86.95	63.85	86.40	68.57	86.12
22	68.55	86.00	72.40	86.15	70.10	87.00	64,75	86.75	59.90	87.10	67.14	86.60
23	72.30	86.50	71.30	85.95	69 25	86.45	63.65	87.60	58.80	86.15	66.76	87.53
24	68.25	91.30	71.30	85.00	69.55	85.10	64.80	86.85	62.20	86.65	67.22	86.98

Dai valori medi per la Capanna Margherita si scorge un'escursione da 53.89 a 68.94, e per Alagna da 55.63 a 87.53. I valori nelle due località da 11^h a 14^h sono poco differenti fra di loro; essi aumentano nelle ore notturne.

Diamo qui sotto la rappresentazione grafica dei valori medi.

Esaminando le due curve si nota quasi un identico comportamento, col massimo nelle ultime ore del giorno e il minimo nelle ore meridiane. Ad Alagna notansi però valori più elevati di quelli che si hanno alla Capanna Margherita. In quest'ultima località il massimo del pomeriggio avviene tra 20^h e 21^h, mentre ad Alagna si verifica nelle ore notturne. Lo spostamento dell'ora della massima umidità è al certo dovuto alle correnti ascendenti che il sole produce riscaldando le valli; e il sensibile ritardo che si nota rispetto all'epoca del forte calore diurno, è sicuramente dovuto alla presenza dei grandi ghiacciai in quanto che la bassa temperatura da essi generata condensa il vapore acqueo trasportato dalle correnti ascendenti sì da dare luogo a delle nubi che nel pomeriggio coprono la regione sottostante alla Capanna Margherita. E analogamente a quanto da altri è stato notato, il massimo di Alagna è spostato a causa delle correnti discendenti che portano in basso un'abbondante quantità di umidità. E il verificarsi tale massimo nelle ore notturne può essere dovuto al riscaldamento che le correnti discendenti provano portandosi in basso e che fanno ritardare l'effetto sulle contrade sottostanti.

È da notarsi però come varie volte l'umidità alla Capanna Margherita cambia nell'intervallo di un giorno molto rapidamente; ma di questa variabilità che talvolta si verifica nella pressione barometrica e che noi abbiamo con molta particolarità esaminata mediante il funzionamento dello statoscopio, sarà ampliamente trattato nel lavoro completo che ci auguriamo di poter far noto presto.

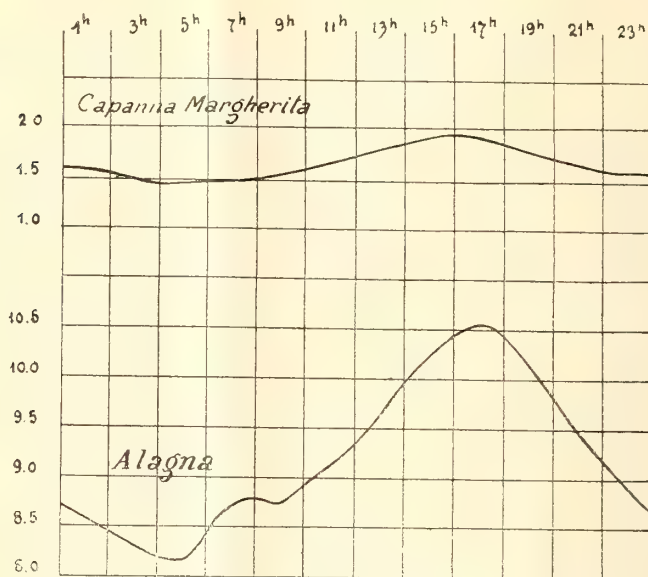
Tensione del vapore. — Nella seguente tabella indichiamo i valori medii orarii per ciascuna delle decadi su indicate. I valori sono stati ottenuti eseguendo direttamente ogni ora dei diversi giorni il prodotto della tensione massima corrispondente alle varie temperature e le corrispondenti letture di umidità relativa.

Tensione del vapore acqueo osservata in Luglio, Agosto e Settembre del 1907 e del 1908.

Ore	3ª decade Luglio		1ª decade Agosto		2ª decade Agosto		3ª decade Agosto		1ª decade Settembre		Valori medi	
	Capanna Margherita	Alagna	Capanna Margherita	Alagna	Capanna Margherita	Alagna	Capanna Margherita	Alagna	Capanna Margherita	Alagna	Capanna Margherita	Alagna
1h	1.43	9.26	1.76	9.48	1.80	8.62	1.57	8.27	1.33	7.90	1.58	8.71
2	1.44	9.06	1.80	9.26	1.84	8.35	1.47	8.33	1.27	7.79	1.56	8.56
3	1.39	8.88	1.72	9.01	1.77	8.24	1.44	8.27	1.31	7.42	1.53	8.36
4	1.33	8.76	1.62	8.97	1.76	8.24	1.45	8.17	1.27	7.22	1.49	8.27
5	1.22	8.57	1.64	8.99	1.60	8.14	1.43	8.03	1.23	7.19	1.42	8.18
6	1.26	8.55	1.61	8.96	1.67	8.19	1.47	7.92	1.32	7.01	1.47	8.13
7	1.26	8.97	1.59	9.34	1.67	8.52	1.54	8.07	1.30	7.38	1.47	8.46
8	1.26	9.39	1.61	9.54	1.74	8.65	1.53	8.35	1.28	7.55	1.48	8.69
9	1.32	9.66	1.63	9.78	1.77	8.92	1.49	8.64	1.26	7.54	1.49	8.82
10	1.36	9.44	1.72	9.60	1.73	8.44	1.54	8.44	1.28	7.41	1.53	8.67
11	1.48	9.63	1.85	10.07	1.72	8.74	1.50	8.59	1.36	7.57	1.58	8.92
12	1.54	9.94	1.97	10.36	1.79	8.79	1.51	8.63	1.39	7.64	1.64	9.07
13	1.73	10.13	2.07	10.55	1.84	8.90	1.56	8.87	1.46	8.06	1.73	9.30
14	1.78	10.22	2.13	10.85	1.87	9.22	1.62	9.09	1.52	8.44	1.78	9.56
15	1.89	10.36	2.16	10.25	2.02	10.05	1.72	9.32	1.49	8.64	1.86	9.92
16	1.89	10.72	2.24	11.48	2.05	10.19	1.81	9.64	1.51	9.03	1.90	10.21
17	1.93	10.95	2.27	11.56	2.15	10.27	1.83	9.86	1.51	9.39	1.94	10.41
18	1.94	11.17	2.10	11.67	2.03	10.33	1.85	9.99	1.58	9.44	1.92	10.52
19	1.82	10.99	2.15	11.56	2.01	10.33	1.77	9.96	1.59	9.27	1.87	10.42
20	1.72	10.71	2.07	10.92	1.89	10.06	1.69	9.76	1.60	8.98	1.79	10.09
21	1.59	10.55	2.07	10.41	1.83	9.80	1.66	9.27	1.52	8.82	1.73	9.77
22	1.53	10.17	1.99	10.18	1.72	9.39	1.63	9.00	1.42	8.62	1.66	9.47
23	1.54	9.86	1.98	9.97	1.69	9.09	1.57	8.81	1.38	8.36	1.63	9.22
24	1.49	9.53	1.90	9.68	1.66	8.73	1.58	8.62	1.46	8.25	1.62	8.96

Nei valori delle varie decadi vediamo riprodotto un medesimo andamento; solo nei varî valori del settembre si nota una diminuzione dell'escursione diurna.

Ad Alagna si hanno valori di molto superiori a quelli che si notano alla Capanna Margherita, cioè nell'alta montagna è molto piccola la tensione del vapore.

Per l'andamento diurno si ha la qui indicata rappresentazione grafica.

Entrambe le due curve mostrano un massimo intorno a 16^h e un minimo intorno a 4^h. È da notare come i valori estremi ad Alagna si verifichino col ritardo di un'ora rispetto a quelli della Capanna Margherita. Una quasi costanza della tensione si osserva ad Alagna intorno a 9^h, sì da indicare un arresto al carattere ascendente della curva. Tale particolarità non appare nella curva della Capanna Margherita, quantunque in corrispondenza si abbiano valori poco differenti fra di loro. Alla Capanna Margherita, oltre ad osservarsi valori più piccoli, le variazioni da un'ora all'altra sono molto limitate, al contrario di quanto avviene ad Alagna. E diffatti, mentre alla Capanna Margherita si passa da un valore minimo di 1,42 a un valore massimo di 1,49, ad Alagna si passa da un valore minimo di 8,13 a un valore massimo di 10,52.

Chimica fisica — *Assorbimento e mobilità degli ioni di Didimio.* Nota del dott. Adolfo Campetti, presentata dal Socio A Naccari.

1. In un lavoro ben noto pubblicato nel 1905 negli Annali di Fisica [1] il Lenard esamina in modo particolare l'*incandescenza colorata dei sali alcalini fusi* che si può facilmente osservare allorquando essi vengano posti su fili di platino nella fiamma del becco Bunsen, in guisa da formare delle perle e trova che, eccezion fatta per i fosfati e i borati, la colorazione della luce emessa da dette perle (colorazione verde pei sali di potassio, azzurra pei sali di sodio, ecc.) è determinata dal solo metallo del sale. E poichè si sa che essi sali allo stato di fusione sono in parte dissociati nei loro ioni (come risulta dalla loro conducibilità) possiamo nel modo più semplice spiegare questo fatto attribuendo quella colorazione al medesimo costituente dei varî sali dissociati di uno stesso metallo, cioè al catione.

Il fatto poi che, mentre questi cationi dànno luogo a vibrazioni proprie nelle perle fuse, sono invece senza colore, cioè senza assorbimento caratteristico, nelle loro soluzioni acquose si può spiegare ammettendo col Kohlrausch (1902) che gli ioni in soluzione spesso non siano assolutamente liberi, ma uniti a un certo numero di molecole di solvente (*idratazione degli ioni* nel caso delle soluzioni acquose) insieme colle quali si muovono sotto l'azione di un campo elettrico; in queste condizioni le vibrazioni proprie di ciascun ione più non si manifesterebbero. Per contrapposto agli ioni assolutamente liberi o indipendenti diremo tali ioni essere caricati (*belastet*) o meglio *vincolati.*

Con ciò però non resta escluso che anche in soluzione, e in particolare in soluzione acquosa, possano presentarsi anche ioni liberi e a questo proposito il Lenard osserva che, seguendo il precedente ordine di idee, si dovrebbe ritenere che gli ioni di didimio si presentino sempre come ioni liberi, poichè manifestano le stesse vibrazioni caratteristiche in tutte le soluzioni dei sali di didimio, nel vetro di didimio, come pure in molti sali di didimio allo stato solido, cristallizzati o no.

Queste considerazioni mi hanno per conseguenza condotto a voler determinare la mobilità degli ioni di didimio in soluzione acquosa, a fine di riconoscere se, rispetto alla loro valenza e al loro peso atomico, essi pre-

[1] Lenard, *Ueber die Lichtemission der Alkalimetalledämpfe und Salze und über die Zeutren dieser Emissionen* (Annalen der Physik, 1905, vol. 17).

sentino mobilità normale od anormale; ma, indipendentemente da ogni idea teorica al riguardo, la determinazione di tale mobilità presenta per sè qualche interesse, anche perchè non è possibile di determinare in alcun modo la mobilità della maggior parte dei cationi trivalenti comuni per causa dell'elevata idrolisi dei loro sali.

2. A fine di determinare la mobilità di un dato ione si può partire dalla misura della sola conducibilità equivalente limite per le soluzioni di un sale contenente quell'ione, perchè sia nota la mobilità dell'altro ione; ma i risultati si possono ritenere più sicuri quando, insieme colla conducibilità equivalente limite, si determini anche il numero o coefficiente di trasporto di un sale contenente il detto ione e le due misure non conducano a risultati contraddittorî.

Per quanto riguarda le misure di conducibilità, già l'Aufrecht [1] aveva eseguito alcune determinazioni per le soluzioni di cloruro e solfato di neodidimio e praseodidimio; ma non avendo considerato le soluzioni di diluizione molto elevata i suoi risultati non sono sufficienti per calcolare la conducibilità equivalente limite e si richiedevano perciò nuove misure.

Le esperienze da me eseguite si riferiscono a soluzioni di cloruro e solfato di neodidimio puro per la conducibilità e a soluzioni di cloruro di neodidimio per i coefficienti di trasporto.

Nella tabella seguente sono riferite le conducibilità equivalenti per le soluzioni di cloruro di neodidimio e la conducibilità limite calcolata per le temperature da 5° a 30°; *t* indica la temperatura; gli altri numeri in testa alle colonne rappresentano le concentrazioni in grammi equivalenti per litro.

t	0,1	0,01	0,005	0,001	0,0005	0,0002	0,0001	Λ_∞
5°	62,56	75,76	79,15	84,88	86,82	87,10	89,16	90,5
10°	71,31	86,46	91,15	96,52	99,66	100,00	101,10	102,1
18°	86,38	106,10	110,60	118,92	122,12	122,30	124,50	125,2
20°	90,27	110,67	115,58	124,86	128,68	129,05	130,00	130,7
30°	109,80	136,28	142,50	153,08	156,52	—	157,50	158,5

Dai dati di questa tabella si possono calcolare i corrispondenti gradi di dissociazione che (per quanto non necessarî per il calcolo della mobilità) vogliamo qui riferire per mostrare come in questo caso siano (almeno in

[1] Inaug. Diss., Berlin, 1904.

prima approssimazione e nell'intervallo considerato) indipendenti dalla temperatura.

t	0,1	0,01	0,005	0,001	0,0005	0,0002	0,0001
5°	0,69	0,84	0,88	0,94	0,96	0,97	0,99
10°	0,70	0,85	0,89	0,95	0,98	0,98	0,99
20°	0,69	0,85	0,91	0,96	0,99	0,99	0,99
30°	0,69	0,86	0,90	0,97	0,99	—	0,99

Prendendo in conseguenza come mobilità dall'anione Cl a 18° il valore medio 65,4 risulterebbe, per la mobilità del catione,

$$\frac{1}{3}\mathrm{Nd} = 125,2 - 65,4 = 59,8\,,$$

uguale dunque a 60 circa.

3. Le esperienze relative ai coefficienti di trasporto sono state eseguite con soluzione decinormale e a 0,05 della normale di cloruro di neodidimio in uno dei soliti apparati che permettono di separare la soluzione sottoposta all'elettrolisi in tre porzioni, soluzione anodica, soluzione catodica e soluzione intermedia. Come anodo si usò una lastrina di argento puro di piccola superficie e come catodo il mercurio; è necessario che l'anodo sia di superficie assai limitata, affinchè il cloruro di argento deposto non subisca una parziale decomposizione a contatto del liquido. Al catodo di mercurio si forma per azione secondaria un precipitato dovuto a idrato o cloruro basico; ma il cloro contenuto può ad ogni modo essere titolato in modo completo, usando il methodo di Volhard.

Nel circuito era pure inserito un voltametro a nitrato di argento e dal peso di argento deposto si dedusse il peso del cloro deposto all'anodo nell'apparecchio per i numeri di trasporto. Si ebbero così i seguenti risultati in sufficiente accordo: n' rappresenta il coefficiente di trasporto relativo all'anione.

Esperienza 1ª. Soluzione 0,1 normale:

Cloro deposto all'anodo . . . . . . gr. 0,02634
Cloro trasportato verso l'anodo . . . » 0,01492
Cloro in meno nella soluz. cat. . . . » 0,01458

da cui in media $n' = \frac{0,01475}{0,02634} = 0,560$.

Esperienza 2ª. Soluzione 0,1 normale:

Cloro deposto all'anodo . . . . . . gr. 0,02457
Cloro trasportato verso l'anodo . . . » 0,01350
Cloro in meno nella soluz. cat. . . . » 0,01386

da cui in media $n' = \frac{0,01368}{0,02457} = 0,556$.

Esperienza 3ª. Soluzione 0,05 della normale:

Cloro deposto all'anodo . . . . . . gr. 0,01987
Cloro trasportato verso l'anodo . . . » 0,01081
Cloro in meno nella soluz. cat. . . . » 0,01092

da cui in media $n' = \frac{0,01086}{0,01987} = 0,546$.

Risulta quindi come valor medio:

$$n' = 0,55$$

e quindi per la mobilità dei due ioni mediante le formule:

$$u = (1 - n') \Lambda_\infty \qquad v = n' \Lambda_\infty$$

$$\left.\begin{aligned} Cl &= 125,2 \times 0,55 = 68,9 \\ \frac{1}{3} Nd &= 125,2 \times 0,45 = 56,3 \end{aligned}\right\} \text{a } 18^\circ$$

valori che, tenuto conto della precisione che si può esigere nella determinazione dei coefficienti di trasporto, non differiscono notevolmente dai numeri 65,4 e 59,8 assunti prima come mobilità dei medesimi ioni.

4. Per le soluzioni di solfato di neodidimio, di cui le conducibilità equivalenti sono riferite nella tabella che segue:

t	0,514	0,1	0,05	0,01	0,005	0,002	0,001	0,0005	0,0002
5°	12,25	18,09	21,61	32,52	38,80	48,58	57,34	64,34	74,15
10°	13,62	20,22	24,11	36,32	43,48	54,50	63,90	71,28	84,70
20°	16,11	24,31	29,05	43,98	53,10	66,35	78,42	90,88	107,75
30°	18,58	27,76	33,35	50,49	61,24	77,50	92,36	106,98	127,45

non si può calcolare direttamente con sicurezza la conducibilità equivalente limite: essa potrebbe essere calcolata come somma delle mobilità già note dei due ioni e si potrebbero quindi ricavare i corrispondenti gradi di dissociazione: il risultato sarebbe che, in questo caso, per tutte le soluzioni esaminate, il grado di dissociazione diminuisce col crescere della temperatura.

5. Esposti così i risultati sperimentali, sarà opportuno di aggiungere qualche considerazione teorica in proposito. È noto che, se si eccettuano gli ioni di idrogeno e gli idrossilioni, la maggior parte degli ioni monovalenti, tanto positivi quanto negativi, hanno, in soluzione acquosa mobilità, dello stesso ordine di grandezza; e, se ci limitiamo a considerare gli ioni formati da un solo atomo, i valori massimi di tali mobilità si verificano per il cloro e il bromo e l'iodio (65,4, 67,6, 66,4 rispettivamente) tra gli anioni, per il cesio, il rubidio, il potassio (68,2, 67,6, 64,7 rispettivamente) tra i cationi; le mobilità per i cationi bivalenti sono in media un po' inferiori $\left(\frac{1}{2}\mathrm{Ba} = 55{,}1\ ,\ \frac{1}{2}\mathrm{Sr} = 51{,}5\ \text{ecc.}\right)$. Si potrebbe quindi aspettare che i cationi trivalenti avessero mobilità ancora inferiori; invece per $\frac{1}{3}\mathrm{Nd}$ abbiamo trovato circa 60, il che potrebbe indicare un grado di libertà relativamente elevato per questo ione. È però notevole il fatto che i cationi pure trivalenti corrispondenti ai sali di altre terre rare, come gli ioni di lantanio, ittrio, cerio e gadolinio, posseggono, come risulta dalle esperienze di J. Roux [1], mobilità molto più elevate e precisamente di 112, 112,5, 116,5 e 91; eppure, tra i sali di terre rare in soluzione, questi non presentano alcun assorbimento caratteristico, mentre esso assorbimento è notevole per il samario, di cui il catione ha mobilità di circa 66; d'altra parte, all'infuori dell'ittrio, i pesi atomici di tutti questi elementi sono dello stesso ordine di grandezza.

Se dunque si ammette che la mobilità di un ione sia tanto maggiore quanto minore è la sua massa totale, siccome sono appunto i meno mobili tra questi ioni quelli che presentano in soluzione assorbimento caratteristico, sembrerebbe che le idee del Lenard, che cioè solo gli ioni non vincolati siano capaci di vibrazioni proprie, non fossero applicabili al nostro caso.

Ma conviene anzitutto osservare che le misure di conducibilità e dei coefficienti di trasporto ci determinano solo la *mobilità media* degli ioni in una soluzione, ma non è escluso che, come si verifica per il caso dei gas, possano coesistere nella stessa soluzione ioni diversamente vincolati al solvente e quindi di mobilità differente.

E a questo proposito conviene tener conto delle idee e delle conclusioni esposte da T. Becquerel [2] nei suoi lavori relativi all'assorbimento nei cristalli e nelle soluzioni di sali di terre rare. Il Becquerel studiò l'assorbimento nei cristalli di xenotimo (fosfato di ittrio, cerio ecc.) e di tysonite (fluoruro di cerio, lantanio e didimio) e nelle soluzioni alcooliche dei sali di didimio anche a temperature molto basse (aria o idrogeno liquidi), poichè

[1] J. Roux, C. R., 1908.

[2] T. Becquerel, C. R., 143, 1906: 144, 1907; 145, 1907; Phys. Zeit., 1908.

una diminuzione di temperatura rende le bande più nette ed intense: di più esaminò l'azione del campo magnetico. Dallo spostamento delle bande nel campo magnetico egli dedusse che alcune siano dovute ad elettroni positivi, altre ad elettroni negativi; e dalla variazione di assorbimento colla temperatura egli concluse che « il numero degli elettroni assorbenti che producono una data banda di assorbimento deve essere molto minore del numero totale degli atomi cui è dovuta quella banda, vale a dire solo una piccola porzione delle molecole del corpo prende parte contemporaneamente all'assorbimento ».

Seguendo questo ordine di idee mi sembra che si possa trarre questa conclusione molto probabile, che cioè *nel caso delle soluzioni considerate una piccola parte soltanto degli ioni sia contemporaneamente in stato di assoluta libertà e quindi capace di vibrazioni proprie, secondo le idee del Lenard, mentre, la massima parte degli ioni essendo legata a molecole del solvente, la mobilità media, che risulta dalle determinazioni di coefficienti di trasporto e conducibilità, non è in alcuna relazione coll'assorbimento prodotto dalla soluzione.*

Da ciò che precede si comprende facilmente come sarebbe di notevole importanza il poter dare una dimostrazione sperimentale diretta della presenza di tali ioni liberi in alcune soluzioni, come pure lo stabilire per quali particolari proprietà e circostanze, soltanto alcune specie di ioni possano restare in soluzione con quel grado di libertà che è necessario, affinchè essi siano capaci di vibrazioni proprie.

Chimica. — *Influenza delle impurità sui limiti inferiori della cristallizzazione* [1]. Nota di M. Padoa e L. Mervini, presentata dal Socio G. Ciamician.

Lo studio dei fenomeni di congelamento delle miscele binarie è notoriamente assai approfondito per ciò che riguarda l'influenza delle sostanze sciolte sui punti di congelamento; e così pure venne studiata tale influenza sui valori che assume la velocità di cristallizzazione ([2]). Ma i corpi o almeno parte di essi, sono anche dotati di un limite inferiore di cristallizzazione,

([1]) Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica Generale della R. Università di Bologna.

([2]) Sulla velocità di cristallizzazione in genere vedi il libro di Tammann, *Kristallisieren und Schmelzen.* Sul comportamento delle miscele binarie, vedi: Bogojawlensky, Zeitschrift für Physikalische Chemie XXVII, 585; Pickardt, ibid, XLII, 17; Dreyer, ibid. XLVIII, 467; Padoa, Rendiconti Acc. Lincei, 1904, I, 329; Padoa e Galeati, ibid. II, 107. Sul comportamento di varie sostanze nella trasformazione dallo stato vetroso a quello cristallino vedi: Tammann, Zeitschrift für Elektrochemie, 1904, 532; Guertler, Zeitschrift für Anorganische Chemie, 40, 268.

e noi abbiamo creduto non privo d'interesse lo studio delle variazioni che quel limite subisce quando alle sostanze pure si sostituiscono miscele binarie.

Quando si sopraraffredda il liquido di fusione di una sostanza pura in un tubo di vetro di piccolo diametro, e poi vi si aggiunge un germe cristallino della stessa sostanza, si osserva che la propagazione della cristallizzazione procede con una velocità diversa a seconda delle varie sostanze. Per una stessa sostanza la velocità di cristallizzazione (che indicheremo al solito con K. G., espressa in millimetri per minuto) cresce dapprima col sopraraffreddamento: in alcuni casi assume un valore massimo e comincia subito a diminuire; in altri casi la velocità massima si mantiene costante per un certo intervallo di temperature, quindi diminuisce. Quando la formazione spontanea di germi cristallini non impedisce le osservazioni, con sopraraffreddamenti sufficientemente grandi si può talvolta osservare che la K. G. si annulla di nuovo; al

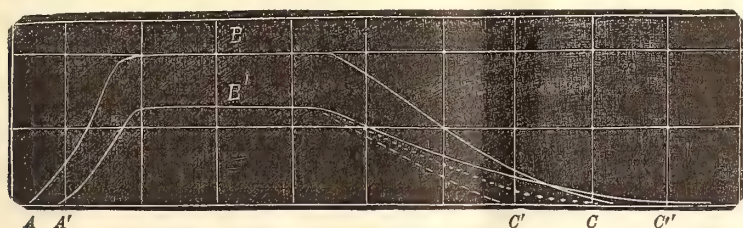



Fig. 1.

disotto del limite al quale ciò accade la sostanza è amorfa e vetrosa, nè può più cristallizzare. Si può dunque dire che esiste per queste sostanze un intervallo di temperature che si potrebbe chiamare *campo di cristallizzazione*, compreso fra il punto di fusione e quel limite inferiore, caratteristico per ogni sostanza, e nel quale soltanto può avvenire la cristallizzazione della sostanza stessa.

Essa può esistere cristallina al disotto del limite inferiore purchè abbia cristallizzato prima nel detto intervallo; al disopra del punto di fusione non si è osservato ancora, nè forse è possibile, che possa esistere allo stato solido.

Rappresentando sulle ascisse i sopraraffreddamenti e sulle ordinate le K. G., il comportamento descritto sarebbe rappresentato da una curva del tipo A B C (fig. 1). L'influenza dell'aggiunta di una seconda sostanza sul punto di congelamento è ben nota; coll'abbassarsi del punto di congelamento si abbassa anche la K. G. Rimaneva ora a vedersi come si spostava il punto C: I. Se tale punto si innalza si avrà una curva del tipo A′ B′ C′: in tal caso si può prevedere che l'aggiunta di maggiori quantità d'impurità restringerebbe ancora il campo di cristallizzazione, finchè questo, in un caso ideale, potrebbe ridursi ad un punto e poi sparire; si avrebbe allora, in una data miscela, l'impossibilità della cristallizzazione, o ancora l'impossibilità della

formazione di un crioidrato. II. Se il limite inferiore si abbassa si avrà una curva del tipo A′ B′ C″; in questo caso l'aumento della concentrazione potrebbe condurre ad uno spostamento del campo di cristallizzazione verso temperature più basse. III. Finalmente, rimanendo il limite inferiore costante in C si restringerebbe come nel primo caso il campo, per l'abbassamento del punto di congelamento, colla possibilità dello stesso caso limite.

Vediamo ora quali risultati ha dato l'esperienza: dalle ricerche di Tammann e dei suoi allievi e da quelle eseguite in questo laboratorio si rileva che alcune sostanze si prestano al nostro scopo. Tali sono il *trifenilmetano, la diacetilcotoina, la salipirina.*

Assai spesso vennero fatte esperienze per esaminare tutto l'andamento delle curve della K. G.; riserbandoci di esporre altrove per esteso tutti i dati, ci limitiamo qui a dare i valori della K. G. soltanto pei casi specialmente interessanti, ed a riportare le temperature ottenute pei limiti inferiori.

Trifenilmetano.

Questo corpo è dimorfo monotropo; se si raffredda il suo liquido di fusione a 4 o 5 gradi sotto zero si osserva la formazione di germi cristallini labili, i quali si trasformano in breve nella forma stabile; questa non si propaga affatto nella massa amorfa a temperature inferiori a — 7° [1]; come pure non si formano nè si trasmettono i germi della forma labile al disotto di quel limite.

Nelle misure seguenti la velocità si intende annullata rispetto alla forma stabile; del resto risulta che quando lo era per l'una forma, lo era anche per l'altra.

Miscele con benzofenone [2]:

Concentrazione %	1,22	6,08	9,65	10,03	13,90	20	28,28	34,83	39,14
Limite superiore	— 11°	— 12°	— 10°	— 10°	— 10°	— 10°	— 10°	— 10°	— 10°

Non si potè aumentare ancora la quantità di benzofenone, perchè questo cominciava a cristallizzare. Il comportamento di queste miscele si avvicina, come si vede, al tipo III da noi previsto, anche per la forma delle curve della K. G., come si potrebbe dedurre dalle misure relative, che qui non riportiamo. Rappresentando sulle ascisse le concentrazioni e sulle ordinate i limiti superiori osservati si avrebbe una curva come quella della fig. 2.

Miscele con alcool amilico. — Non potemmo ottenere il limite inferiore per nessuna di queste miscele, benchè si raffreddassero a — 25° e a

(1) Bruni e Padoa, Rend. Acc. Lincei, 1903, II, 122.

(2) Le concentrazioni sono calcolate su 100 parti di miscela.

— 30°. Per ciò che riguarda le K. G. osservammo una anomalia che a quanto ci consta non fu ancora notata.

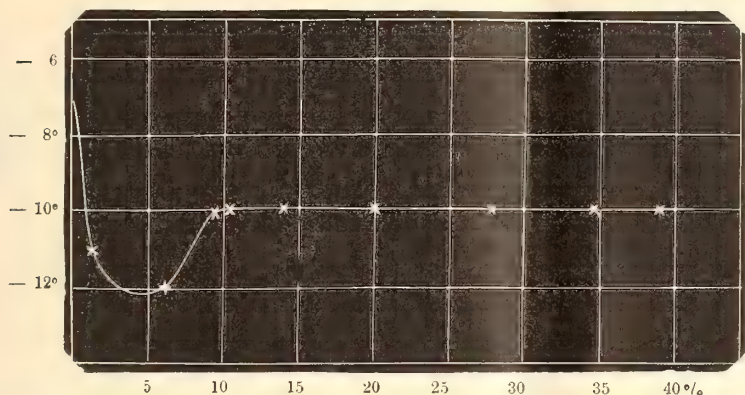



Fig. 2.

Con tutte le miscele sperimentate notammo che la K. G. aumenta fino a un certo limite col sopraraffreddamento poi diminuisce lievemente e finalmente ricresce per raggiungere un massimo. Riportiamo le misure per la

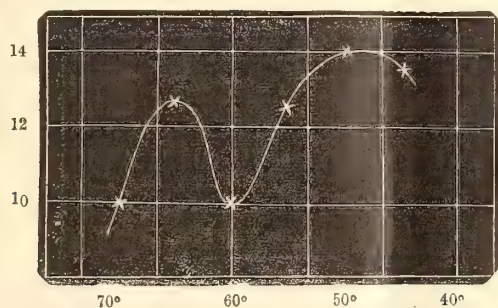



Fig. 3.

concentrazione del 18,80 %, alla quale si riferisce anche il diagramma qui accanto (fig. 3).

Temperatura	70	65	60	55	50	45	40
K. G.	10,02	12,84	10,02	12,56	14,05	13,63	—

Miscele con anilina. — Il comportamento di queste miscele è analogo a quello delle precedenti, per ciò che riguarda la K. G. Rispetto al limite inferiore dobbiamo osservare che fu trovato per due miscele; ad una concen-

trazione del 18,46 % ed oltre non fu potuto osservare neppure raffreddando a —50°.

Concentrazione %	7,58	12,45	18,46
Limite inferiore	—22°	—22°	—

Miscele con apiolo. — Come pel caso delle miscele con benzofenone, si ha dapprma un forte abbassamento del limite inferiore; questo poi risale fino a mantenersi costante per un intervallo esteso di concentrazioni.

Concentrazione %	5	23,69	37,67	46,50	61,16
Limite inferiore	—	—24°	—22°	—20°	—20°

Miscele con α-naftilamina:

Concentrazione %	6,18	13,59	21,77	35,70	49,97	60
Limite inferiore	—25°	—	—18°	—18°	—12°	—11°

Diacetilcotoina.

Fra le poche sostanze pure per le quali fu osservato il limite inferiore, è la cotoina [1]; noi potevamo disporre di una certa quantità del diacetilderivato di questa sostanza e abbiamo voluto vedere se per caso anche questo avesse pure le quantità da noi cercate per le nostre esperienze. Le seguenti misure dimostrano che difatti ciò avviene; la diacetilcotoina ha una velocità piccolissima che si annulla a temperatura relativamente elevata.

Il punto di fusione della sostanza pura è 92°

Temperatura	75°	70°	65°	60°	55°	45°	20°
K. G	0,126	0,126	0,157	0,185	0,243	0,153	0,000

Miscele con benzofenone. — Per le concentrazioni sperimentate il limite inferiore si mantiene costante a 0°.

Concentrazione %	14,15	22,31	33,65	41,35
Limite inferiore	0°	0°	0°	0°

Miscele con bromonitrobenzolo. — In questo caso il limite inferiore si abbassa coll'aumentare della concentrazione:

Concentrazione %	5.22	12,06	32,32	49,79
Limite inferiore	14°	10°	0°	—3°

[1] Bogojawlensky, Zeitschrift für Physikalische Chemie, XXVII, 597.

Miscele con apiolo. — Si ha qui un andamento analogo a quello verificato col benzofenone:

Concentrazione °/₀	8,12	20,30	35,16	40,15
Limite inferiore	6°	5°	5°	5°

Miscele con alcool amilico. — Col 5,71 °/₀ di alcool amilico si ha il limite inferiore a —10°; al 20 °/₀ circa, l'alcool si separa raffreddando.

Salipirina.

La K. G. di questa sostanza fu misurata da Bogojawlensky (loco citato); il limite inferiore, secondo le nostre esperienze, è situato a —5°.

Miscele con benzofenone:

Concentrazione °/₀	7,48	19,51	24,22	30,00
Limite inferiore	—7°	—7°	—7°	—7°

Miscele con bromonitrobenzolo:

Concentrazione °/₀	6,48	17,52	30,00
Limite inferiore	—10°	—10°	—10°

Il limite inferiore rimane costante per concentrazioni superiori, fino a circa il 50 °/₀.

Da ciò che precede si possono trarre le seguenti conclusioni:

1. L'aggiunta di una sostanza a quella di cui si misura il limite inferiore di cristallizzazione, produce sempre un abbassamento di quel limite.

2. Il limite inferiore nella massima parte dei casi rimane costante per un largo campo di concentrazioni della stessa sostanza inquinante; in alcuni casi il limite inferiore viene progressivamente abbassato coll'aumentare della concentrazione.

3. Non si può per ora concludere che lo spostamento del limite inferiore dipenda dalla qualità della sostanza inquinante; tale sostanza può infatti produrre effetti diversi se aggiunta all'uno o all'altro solvente. Si può pensare che su questi fenomeni abbia una parte notevole l'attrito interno delle masse vetrose ottenute col sopraraffreddamento; a questo sembra accennare il fatto che si osservò un comportamento anormale impiegando l'alcool amilico come impurità.

Chimica. — *Sulle proprietà basiche degli idrazoni.* Nota di R. Ciusa, presentata dal Socio G. Ciamician.

Chimica. — *Sulle relazioni del α-benzalfenilidrazone con alcune sostanze azotate.* Nota di R. Ciusa e U. Pestalozza, presentata dal Socio G. Ciamician.

Le Note precedenti saranno pubblicate nei prossimi fascicoli.

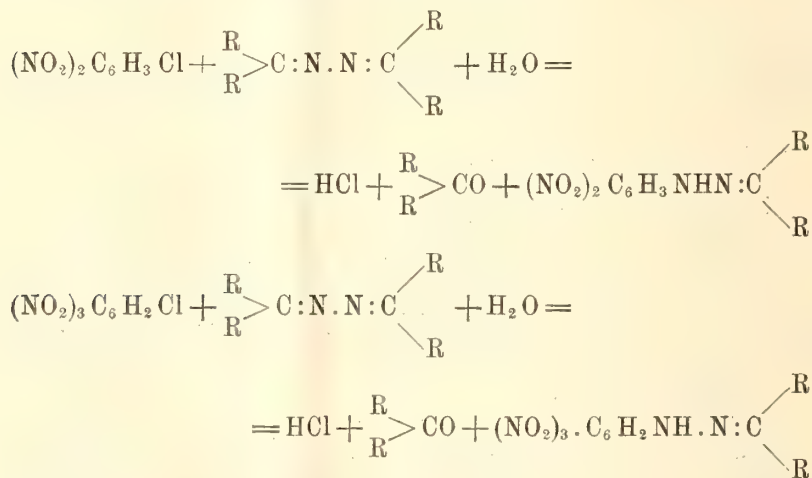
Chimica. — *Sui nitroderivati aromatici* (1). Nota di R. Ciusa, presentata dal Socio G. Ciamician.

In alcune Note precedenti ho mostrato come sia possibile ottenere assai facilmente i dinitro- e trinitrofenilidrazoni di aldeidi e chetoni, facendo reagire in soluzione alcoolica rispettivamente il 1, 2, 4 -clorodinitrobenzolo ed il cloruro di picrile sulle corrispondenti azine:

$$(NO_2)_2C_6H_3Cl + {}^{R}_{R}{>}C:N.N:C{<}^{R}_{R} + H_2O =$$

$$= HCl + {}^{R}_{R}{>}CO + (NO_2)_2C_6H_3NHN:C{<}^{R}_{R}$$

$$(NO_2)_3C_6H_2Cl + {}^{R}_{R}{>}C:N.N:C{<}^{R}_{R} + H_2O =$$

$$= HCl + {}^{R}_{R}{>}CO + (NO_2)_3.C_6H_2NH.N:C{<}^{R}_{R}$$

Si comportano ugualmente le azine grasse e le aromatiche. Questa reazione è assai generale e può ricevere diverse applicazioni (2).

Oltre che colle azine, il cloruro di picrile reagisce coi fenil-, p-nitrofenil-, e 1, 4 -dinitrofenilidrazoni alifatici, fornendo rispettivamente, con

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica generale della R. Università di Bologna.

(2) Questi Rendiconti, vol. XV, ser. 2ª, 238; vol. XVI, ser. 2ª, 133.

una reazione del tutto analoga, il 2, 4, 6 -trinitro-, 2, 4, 6, 4′-tetranitro-, e 2, 4, 6, 2′, 4′-pentanitroidrazobenzolo:

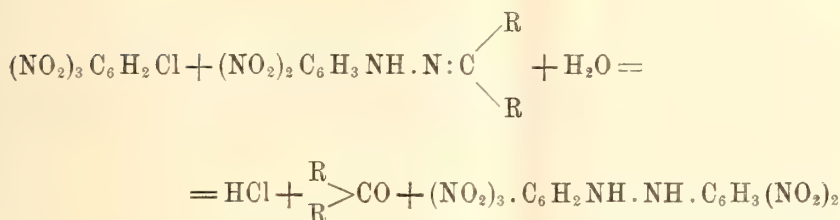
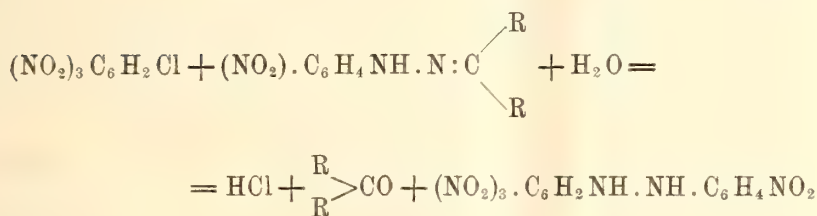
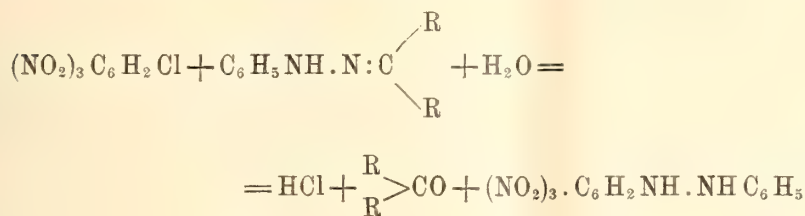
$$(NO_2)_3C_6H_2Cl + C_6H_5NH.N:C\begin{matrix}\diagup R \\ \diagdown R\end{matrix} + H_2O =$$

$$= HCl + {}^{R}_{R}\!\!>CO + (NO_2)_3.C_6H_2NH.NHC_6H_5$$

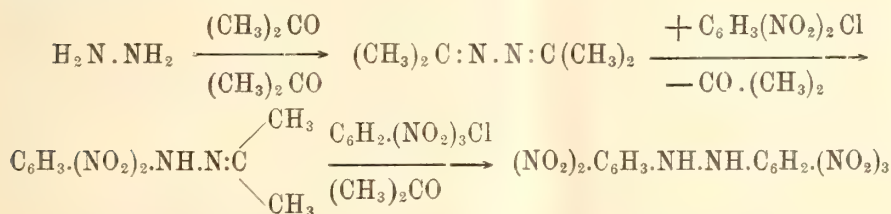
$$(NO_2)_3C_6H_2Cl + (NO_2).C_6H_4NH.N:C\begin{matrix}\diagup R \\ \diagdown R\end{matrix} + H_2O =$$

$$= HCl + {}^{R}_{R}\!\!>CO + (NO_2)_3.C_6H_2NH.NH.C_6H_4NO_2$$

$$(NO_2)_3C_6H_2Cl + (NO_2)_2C_6H_3NH.N:C\begin{matrix}\diagup R \\ \diagdown R\end{matrix} + H_2O =$$

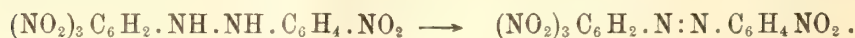
$$= HCl + {}^{R}_{R}\!\!>CO + (NO_2)_3.C_6H_2NH.NH.C_6H_3(NO_2)_2$$

Il cloruro di picrile non reagisce però sul trinitrofenilidrazone dell'acetone per dare, come sarebbe da aspettarsi, l'esanitroidrazobenzolo. Il pentanitroidrazobenzolo era stato preparato contemporaneamente a me per altre vie da E. Grandmougin [1]. Di questa sostanza, applicando successivamente la reazione da me trovata, se ne può fare una sintesi graduale assai elegante partendo dall'idrazina:

$$H_2N.NH_2 \xrightarrow[(CH_3)_2CO]{(CH_3)_2CO} (CH_3)_2C:N.N:C(CH_3)_2 \xrightarrow[-CO.(CH_3)_2]{+C_6H_3(NO_2)_2Cl}$$

$$C_6H_3.(NO_2)_2.NH.N:C\begin{matrix}\diagup CH_3 \\ \diagdown CH_3\end{matrix} \xrightarrow[(CH_3)_2CO]{C_6H_2.(NO_2)_3Cl} (NO_2)_2.C_6H_3.NH.NH.C_6H_2.(NO_2)_3$$

Il tetranitroidrazobenzolo, già descritto nella Nota precedente, fornisce un sale bipotassico $C_{12}H_6O_8N_6K_2$, che forma degli aghetti scuri a riflessi

[1] Berichte d. *39*, 4384; vedi anche Hans Leemann, *Inaugural-Dissertation*, Zürich, 1908.

violacei, e per ossidazione con acido nitrico concentrato ($d = 1{,}42$), si trasforma nel tetranitroazobenzolo

$$(NO_2)_3C_6H_2.NH.NH.C_6H_4.NO_2 \longrightarrow (NO_2)_3C_6H_2.N:N.C_6H_4NO_2 .$$

Quest'ultima sostanza forma degli aghi giallo-arancio fondenti a 163-164°, è molto più solubile del rispettivo diidro derivato e si cristallizza inalterato dall'acido nitrico concentrato.

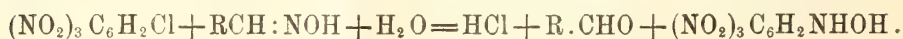
Per vedere se era possibile estendere questa reazione anche ai derivati idrazinici dei chetoni ciclici, ho fatto agire il cloruro di picrile sulla cicloesanonazina ottenendone il corrispondente trinitrofenilidrazone.

La cicloesanonazina si ottiene assai facilmente dal cicloesanone e idrato di idrazina: fonde a 35° e bolle a 165° a 25 mm. di pressione.

Il trinitrofenilidrazone che si ottiene dal cloruro di picrile e cicloesanonazina, forma aghi rossi appiattiti, fondenti a 133°.

Del cicloesanone ho anche preparato, col metodo comune, il mononitroidrazone, aghi giallo-arancio fondenti a 146°, ed il dinitrofenilidrazone, aghi giallo-oro fondenti a 145°. Il mononitrofenilidrazone è insolubile in acqua, e si presta assai bene a riconoscere piccole quantità di cicloesanone.

Ho anche voluto vedere se il cloruro di picrile reagendo sulle ossime potesse fornire la picrilidrossilamina:

$$(NO_2)_3C_6H_2Cl + RCH:NOH + H_2O = HCl + R.CHO + (NO_2)_3C_6H_2NHOH .$$

Per azione del cloruro di picrile sulla benzaldossima in soluzione alcoolica, ho ottenuto acido cloridrico e benzaldeide; invece della picrilidrossilamina ho ottenuto picramide. Lo studio di questa reazione sarà continuato [1].

Nella prima Nota sullo stesso argomento della presente [2], mettendo in relazione questo modo di comportarsi del clorodinitro-, e clorotrinitro-benzolo cogli altri fatti noti sui polinitroderivati aromatici, avevo messo in evidenza la reattività che acquistano un atomo d'idrogeno od un alogeno od un *gruppo nitrico stesso* in posizione *orto* (meno in para ed in meta) rispetto ad un gruppo nitrico.

[1] Pensando che il cloruro di benzile potesse reagire sull'idrazone dell'aldeide propionica in modo analogo al cloruro di picrile, e fornire la benzilfenilidraziona simmetrica.

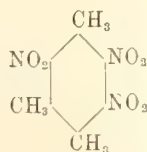
$$C_6H_5CH_2Cl + CH_3.CH_2CH:NNHC_6H_5 + H_2O = CH_3.CH_2CHO + C_6H_5CH_2.NH.NHC_6H_5.HCl ,$$

ho fatto agire le due sostanze in soluzione alcoolica. Si mette in libertà una certa quantità di aldeide; si ottiene però scatolo, un'altra sostanza di natura indolica che sembra essere un benzilscatolo e diverse sostanze basiche. Questa reazione forma attualmente oggetto delle mie ricerche.

[2] Questi Rendiconti, vol. XVI, 2°, 133.

G. Bruni [1], nelle sue ricerche sulla dissociazione dei nitroderivati aromatici, trova che, perchè la dissociazione si manifesti è necessario un atomo di idrogeno libero nella molecola. Infatti mentre il trinitromesitilene non è in soluzione formica affatto dissociato, lo sono fortemente il dinitrometilene, il trinitro-p-xilolo ecc., ecc., che ancora contengono un atomo di idrogeno libero. Per ciò che ho detto più sopra a proposito del contegno speciale che assumono un atomo di idrogeno, od un alogeno, od un *gruppo nitrico stesso* in posizione *orto* rispetto ad un altro gruppo nitrico, è naturale domandarsi se un polinitroderivato aromatico, che non contenga un atomo di idrogeno libero, ma che abbia un gruppo nitrico in posizione *orto* rispetto ad un altro gruppo nitrico sia dissociato in un solvente molto dissociante.

Il trinitropseudocumolo

CH_3
NO_2 NO_2
CH_3 NO_2
CH_3

che si trova in tali condizioni, e che ho studiato sotto questo punto di vista, si è mostrato in acido formico bollente fortemente dissociato.

Solv. in gr.	Sost. gr.	Conc.	Δ	M $k = 34$ [2]
18,08	0,0717	0,3966	0,105	128,4
»	0,1463	0,8092	0,195	141
»	0,2893	1,60	0,36	151

$(CH_3)_3\,C_6\,(NO_2)_3 = 255$.

A contatto degli alcali, poi, il trinitropseudocumolo dà acido nitroso, come pure dà acido nitroso bollito a lungo con acqua. Si comporta dunque come tutti gli o-dinitro derivati che hanno uno dei gruppi nitrici che funziona come un alogeno.

Ho pure cercato di riconoscere il prodotto dell'azione degli alcali sul trinitropseudocumolo: si ottengono però delle sostanze insolubili in tutti i solventi e che bruciano difficilmente. I dettagli delle esperienze ed i numeri delle analisi saranno pubblicati altrove.

[1] Gazzetta Chimica Ital., *30*, 2ª, 76, 317; *34*, 2ª, 479.

[2] La costante ebullioscopica $k = 34$, è quella determinata da Bruni (Gazz. Chimica, 1900, pag. 317). Beckmann, che l'ha determinata più tardi, ha trovato un valore inferiore $k = 24$. Io ho fatto alcune determinazioni della costante per controllo, adoperando come sostanze normali il benzile ed il trifenilmetano, ed ottenni dei numeri la cui media è 34.

Le proprietà del trinitropseudocumolo sono, secondo me, per la spiegazione della dissociazione dei polinitroderivati aromatici di non lieve importanza.

Le ipotesi che si fanno per spiegare questa dissociazione sono:

1. Formazione di un composto d'addizione, dissociabile, del nitroderivato col solvente.

2. Trasformazione del gruppo nitrico in isonitrico

$$NO_2 \longrightarrow :NOOH$$

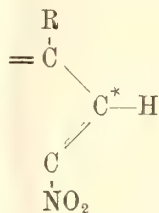
mediante un atomo di idrogeno mobile.

3. Dissociazione diretta di un atomo (o più atomi) di idrogeno del nucleo aromatico, sotto l'influenza dei gruppi nitrici. (Ipotesi di v. Meyer).

Contro l'ipotesi 1) sta il fatto che Bruni, mediante la curva di congelamento non ha potuto confermare la formazione di un composto d'addizione tra acido formico e cloronitrobenzolo; ad ogni modo, se la non dissociazione del trinitromesitilene può spiegarsi ammettendo che il composto d'addizione non possa formarsi per impedimenti sterici, tali considerazioni potrebbero farsi anche, per le stesse ragioni, per il trinitropseudocumolo, che invece è dissociato.

Le ipotesi 2) e 3) vengono immediatamente abbattute dalla dissociazione del trinitropseudocumolo che non contiene più alcun atomo di idrogeno libero nel nucleo.

Nella Nota precedente, su citata, per spiegare la dissociazione in questione, avevo espresso l'idea che in un nitroderivato aromatico,

$$\begin{array}{lll} & R & \\ & | & \\ = & C & \\ & & \diagdown \\ & & \overset{*}{C}-H \\ & & \diagup\!\!\diagup \\ & C & \\ & | & \\ & NO_2 & \end{array}$$

l'atomo di idrogeno, od un alogeno, od un gruppo nitrico stesso uniti all'atomo di carbonio segnato con asterisco si trovino in soluzione, in un solvente dissociante, allo stato di ione. Il gruppo metilico sarebbe unito allo stesso atomo di carbonio nello stesso modo con cui è unito, per es. nel toluolo, e ciò spiegherebbe perchè il trinitromesitilene non è dissociato.

Si potrebbe ammettere che sotto l'influenza del gruppo nitrico, la quarta valenza libera dell'atomo di carbonio segnato con asterisco, diventi una valenza speciale, e che si rivelerebbe come tale quando venga saturata da un atomo di idrogeno, di alogeno, di un gruppo nitrico, e quindi anche, con ogni probabilità, da un gruppo negativo; non invece quando venga saturata da un alchile.

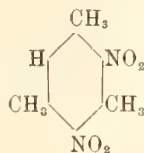
Questa valenza dissociabile sarebbe la « *Carbonium valenz* » di von Baeyer [1] e che ricorda pure la valenza che lega uno dei due atomi di cloro nei chetocloruri di F. Strauss [2].

Dico subito, che mentre questo modo di vedere può servire bene a spiegare molti dei fatti inerenti alla dissociazione dei nitroderivati, non solo, ma a spiegarne il contegno coi diversi reattivi, non è sufficiente a spiegare per esempio la dissociazione del dinitromesitilene

CH_3

H NO_2

CH_3 CH_3

NO_2

in cui l'atomo di idrogeno libero si trova in posizione *meta* rispetto ai gruppi nitrici, nelle stesse condizioni quindi di un gruppo NO_2, rispetto agli altri gruppi nitrici del trinitromesitilene che non è dissociato, a meno che non si voglia ammettere, ciò che non è improbabile, che le cause che generano la dissociazione in questione sieno parecchie, o che l'influenza che esercitano i gruppi nitrici sia più intensa sugli atomi di idrogeno, che non sugli altri radicali.

Comunque si interpretino le cose, la dissociazione del trinitropseudocumolo mostra una volta di più come sieno delicate tutte le questioni inerenti ai nitroderivati aromatici, che appartengono ai corpi più interessanti della chimica organica.

La regola che « perchè un nitroderivato aromatico sia dissociato è necessario un atomo di idrogono mobile nel nucleo », va così trasformata:

« Perchè un nitroderivato aromatico sia dissociato è necessario un atomo di idrogeno libero nel nucleo, oppure un gruppo nitrico stesso in posizione *orto* rispetto ad un altro gruppo nitrico » [3].

Rimane ora a risolvere la questione se tra la proprietà dei polinitroderivati aromatici di dare come è noto dei composti di addizione, e quella di essere dissociati, vi sia o no una relazione. A questo scopo ho intenzione di iniziare delle ricerche nel prossimo anno accademico.

La parte sperimentale sarà pubblicata altrove.

[1] Berichte, *38*, 572.

[2] Berichte, *42*, 1804.

[3] Io credo che la dissociazione si verifichi anche quando in posizione *orto* rispetto ad un gruppo nitrico si trovi un alogeno ed in generale un radicale negativo; i quali radicali in vicinanza del gruppo nitrico acquistano tutti una reagibilità particolare.

Matematica. — *Sull' integrazione per parti.* Notadi LEONIDA TONELLI (a Bologna), presentata dal Corrispondente C. ARZELÀ.

Chimica. — *Sul peso molecolare del Selenio.* Nota di F. OLIVARI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

Geologia. — *Sul Cenomaniano dei dintorni di Troina, in prov. di Catania.* Nota di S. SCALIA, presentata dal Corrispondente G. DI STEFANO.

Le precedenti Note saranno pubblicate nel prossimo fascicolo.

ELEZIONE DI SOCI

Colle norme stabilite dallo Statuto e dal Regolamento si procedette alle elezioni di Soci e Corrispondenti dell'Accademia. Le elezioni diedero i risultati seguenti per la Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali:

Fu eletto Socio nazionale:

Nella Categoria I, per la *Meccanica*: LEVI CIVITA TULLIO.

Furono eletti Corrispondenti:

Nella Categoria I, per la *Meccanica* : ALMANSI EMILIO e GARBASSO ANTONIO.

Nella Categoria III, per la *Geologia e Palentologia*: ISSEL ARTURO.

Nella Categoria IV, per la *Patologia*: MORPURGO BENEDETTO.

Furono inoltre eletti Soci stranieri:

Nella Categoria II, per la *Fisica*: LIPPMANN GABRIELE e ZEEMAN PIETRO; per la *Chimica*: DEWAR Sir JAMES; per la *Cristallografia e Mineralogia*: DI FEDOROV EVGRAF STEPANOVIČ.

Nella Categoria III, per la *Geologia e Paleontologia*: BARROIS CARLO e PENCK ALBERTO.

L'esito delle votazioni venne proclamato dal Presidente con Circolare del 18 luglio 1909; le elezioni del Socio nazionale e dei Soci stranieri furono sottoposte all'approvazione di S. M. il Re.

E. M.

Publicazioni della R. Accademia dei Lincei.

Serie 1ª — Atti dell'Accademia pontificia dei Nuovi Lincei, Tomo I-XXIII.
Atti della Reale Accademia dei Lincei. Tomo XXIV-XXVI.

Serie 2ª — Vol. I. (1873-74).
Vol. II. (1874-75).
Vol. III. (1875-76). Parte 1ª TRANSUNTI.
2ª MEMORIE *della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.*
3ª MEMORIE *della Classe di scienze morali, storiche e filologiche.*
Vol. IV. V. VI. VII. VIII.

Serie 3ª — TRANSUNTI. Vol. I-VIII. (1876-84).
MEMORIE *della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.* Vol. I. (1, 2). — II. (1, 2). — III-XIX.
MEMORIE *della Classe di scienze morali, storiche e filologiche.* Vol. I-XIII.

Serie 4ª — RENDICONTI Vol. I-VII. (1884-91).
MEMORIE *della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.* Vol. I-VII.
MEMORIE *della Classe di scienze morali, storiche e filologiche.* Vol. I-X.

Serie 5ª — RENDICONTI *della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.* Vol. I-XVIII. (1892-1909). 2° Sem. Fasc. 2°.
RENDICONTI *della Classe di scienze morali, storiche e filologiche.* Vol. I-XVII. (1892-1908).
MEMORIE *della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.* Vol. I-VII. Fasc. 6°.
MEMORIE *della Classe di scienze morali, storiche e filologiche.* Vol. I-XII.

CONDIZIONI DI ASSOCIAZIONE
AI RENDICONTI DELLA CLASSE DI SCIENZE FISICHE, MATEMATICHE E NATURALI DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

I Rendiconti della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali della R. Accademia dei Lincei si pubblicano due volte al mese. Essi formano due volumi all'anno, corrispondenti ognuno ad un semestre.

Il prezzo di associazione per ogni volume e per tutta l'Italia di L. **10**; per gli altri paesi le spese di posta in più.

Le associazioni si ricevono esclusivamente dai seguenti editori-librai:

ERMANNO LOESCHER & C.° — *Roma, Torino* e *Firenze.*
ULRICO HOEPLI. — *Milano, Pisa* e *Napoli.*

INDICE

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

Comunicazioni pervenute all'Accademia sino al 18 luglio 1909.

MEMORIE E NOTE DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

ELEZIONI DI SOCI

(*) Questa Nota verrà pubblicata nel prossimo fascicolo.

E. Mancini *Segretario d'ufficio, responsabile.*

Abbonamento postale.

Pubblicazione bimensile. *Roma 1° agosto 1909.* **N. 3.**

ATTI

DELLA

REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCVI.

1909

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

Volume XVIII.° — Fascicolo 3°

Comunicazioni pervenute all'Accademia sino al 1° agosto 1909.

2° SEMESTRE.

ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1909

ESTRATTO DAL REGOLAMENTO INTERNO

PER LE PUBBLICAZIONI ACCADEMICHE

I.

Col 1892 si è iniziata la *Serie quinta* delle pubblicazioni della R. Accademia dei Lincei. Inoltre i *Rendiconti* della nuova serie formano una pubblicazione distinta per ciascuna delle due Classi. Per i *Rendiconti* della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali valgono le norme seguenti:

1. I *Rendiconti* della Classe di scienze fisiche matematiche e naturali si pubblicano regolarmente due volte al mese; essi contengono le Note ed i titoli delle Memorie presentate da Soci e estranei, nelle due sedute mensili dell'Accademia, nonchè il bollettino bibliografico.

Dodici fascicoli compongono un volume, due volumi formano un'annata.

2. Le Note presentate da Soci o Corrispondenti non possono oltrepassare le 12 pagine di stampa. Le Note di estranei presentate da Soci, che ne assumono la responsabilità, sono portate a 6 pagine.

3. L'Accademia dà per queste comunicazioni 75 estratti gratis ai Soci e Corrispondenti, e 50 agli estranei: qualora l'autore ne desideri un numero maggiore, il sovrappiù della spesa è posta a suo carico.

4. I *Rendiconti* non riproducono le discussioni verbali che si fanno nel seno dell'Accademia; tuttavia se i Soci, che vi hanno preso parte, desiderano ne sia fatta menzione, essi sono tenuti a consegnare al Segretario, seduta stante, una Nota per iscritto.

II.

1. Le Note che oltrepassino i limiti indicati al paragrafo precedente, e le Memorie propriamente dette, sono senz'altro inserite nei Volumi accademici se provengono da Soci e da Corrispondenti. Per le Memorie presentate da estranei, la Presidenza nomina una Commissione la quale esamina il lavoro e ne riferisce in una prossima tornata della Classe.

2. La relazione conclude con una delle seguenti risoluzioni. - *a*) Con una proposta di stampa della Memoria negli Atti dell'Accademia o in sunto o in esteso, senza pregiudizio dell'art. 26 dello Statuto. - *b*) Col desiderio di far conoscere taluni fatti o ragionamenti contenuti nella Memoria. - *c*) Con un ringraziamento all'autore. - *d*) Colla semplice proposta dell'invio della Memoria agli Archivi dell'Accademia.

3. Nei primi tre casi, previsti dall'art. precedente, la relazione è letta in seduta pubblica, nell'ultimo in seduta segreta.

4. A chi presenti una Memoria per esame è data ricevuta con lettera, nella quale si avverte che i manoscritti non vengono restituiti agli autori, fuorchè nel caso contemplato dall'art. 26 dello Statuto.

5. L'Accademia dà gratis 75 estratti agli autori di Memorie, se Soci o Corrispondenti, 50 se estranei. La spesa di un numero di copie in più che fosse richiesto, è messa a carico degli autori.

// RENDICONTI

DELLE SEDUTE

DELLA REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

MEMORIE E NOTE

DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

Comunicazioni pervenute all'Accademia sino al 1° agosto 1909.

Matematica. — *Sull'equazione integrale di 1ª specie.* Nota del Corrispondente G. LAURICELLA.

In una recente Nota dei Comptes rendus (14 Juin 1909) Picard, utilizzando un notevole risultato di Riesz (Göttingen Nachrichten, 1907), stabilisce l'importante teorema che *condizione necessaria e sufficiente affinchè l'equazione integrale di 1ª specie*

$$(1) \qquad g(s) = \int_a^b K(s, t)\, h(t)\, dt$$

a funzione caratteristica (*Kern*) *chiusa*, ossia tale che l'equazione

$$(2) \qquad 0 = \int_a^b K(s, t)\, \theta(s)\, ds$$

non è verificata per alcuna funzione $\theta(s)$, *abbia una soluzione, è che la serie*

$$(3) \qquad \sum_\nu \lambda_\nu^2 d_\nu^2 = \sum_\nu \lambda_\nu^2 \left\{ \int_a^b g(t)\, \varphi_\nu(t)\, dt \right\}^2$$

sia convergente.

Le $\lambda_1, \lambda_2, \ldots$ formano la *serie delle costanti* della funzione caratteristica $K(s, t)$; le funzioni

$$\varphi_1(s), \psi_1(s) \; ; \; \varphi_2(s), \psi_2(s) \; ; \ldots$$

formano la *serie delle coppie di funzioni ortogonali* della medesima $K(s, t)$.

Circa un anno fa avevo notato [1], come conseguenza di un risultato di Schmidt [2], che

α) se l'equazione (1) *ammette una soluzione, la funzione* $g(s)$ *deve necessariamente avere la forma*:

$$g(s) = \sum_\nu d_\nu \varphi_\nu(s) = \sum_\nu \varphi_\nu(s) \int_a^b g(r) \varphi_\nu(r) \, dr \, ; \tag{4}$$

ed in una successiva Nota [3] avevo aggiunto che

β) se l'equazione (1) *ammette una soluzione* $h(t)$, *tale che il suo quadrato* $\{h(t)\}^2$ *sia una funzione atta all'integrazione nel campo* (a, b), *la serie* (3) *sarà convergente.*

2. Si osservi che *soltanto* nel caso di una *funzione caratteristica chiusa* la condizione α) è inclusa nella condizione β); ed invero, mentre dalla convergenza della serie (3) segue in ogni caso la convergenza assoluta ed uniforme della serie al secondo membro della (4), avviene *soltanto* nel caso di una *funzione caratteristica chiusa* che questa serie rappresenta certamente la funzione $g(s)$; infatti sussiste il seguente teorema [4]:

γ) se la funzione caratteristica $K(s, t)$ *è tale*, o meglio *se la corrispondente serie di funzioni* $\varphi_\nu(s)$ *è tale che la serie al secondo membro della* (4), *quando converge ed è integrabile termine a termine, rappresenta certamente la funzione* $g(s)$, *si ha che non esistono soluzioni dell'equazione* (2); *e viceversa.*

Adunque le condizioni necessarie α) e β) in generale sono distinte; ed ora dimostreremo, usufruendo dell'accennato risultato di Riesz [5], appunto come fa Picard, che *le condizioni* α), β) *sono anche sufficienti.*

[1] Vedi il § 3_1 della mia Nota: *Sopra alcune equazioni integrali.* Questi Rendiconti, 21 giugno 1908.

[2] Math. Ann., Bd. LXIII, Heft 4.

[3] *Sulle vibrazioni delle piastre elastiche incastrate.* Art. I, § 2. Questi Rendiconti, 6 settembre 1908.

[4] Vedi la mia cit. Nota· *Sopra alcune equazioni integrali*, § 6.

[5] Più opportunamente basterebbe applicare un teorema sulla *convergence en moyenne* del sig. E· Fischer (Comptes rendus, 13 mai 1907, pag. 1023), il quale dimostra in altro modo il teorema di Riesz.

Infatti dalla convergenza della serie (3) risulta, in virtù del teorema di Riesz, l'esistenza di almeno una funzione $h(t)$, integrabile insieme al suo quadrato $\{h(t)\}^2$ nel campo (a, b), e tale che

$$\lambda_\nu d_\nu = \int_a^b h(t) \psi_\nu(t) \, dt . \quad (\nu = 1, 2, ...)$$

Posto:

$$g_1(s) = \int_a^b \mathrm{K}(s, t) h(t) \, dt , \tag{5}$$

dovrà aversi, applicando a questa equazione integrale la condizione α),

$$g_1(s) = \sum_\nu \varphi_\nu(s) \int_a^b g_1(r) \varphi_\nu(r) \, dr ;$$

e poichè (cfr. Picard, loc. cit.)

$$\int_a^b g_1(r) \varphi_\nu(r) \, dr = \int_a^b g(r) \varphi_\nu(r) \, dr , \tag{6}$$

risulterà, in virtù della (4),

$$g(s) = g_1(s) ,$$

come si voleva dimostrare. Quindi si può enunciare il seguente teorema:

Condizione necessaria e sufficiente, affinchè l'equazione integrale (1) *ammetta una soluzione* $h(t)$, *atta all'integrazione insieme al suo quadrato* $\{h(t)\}^2$ *nel campo* (a, b), *è che la serie* (3) *sia convergente e la funzione data* $g(s)$ *sia esprimibile mediante la serie* (4).

3. Questo teorema può mettersi sotto un'altra forma, la quale può riuscire utile nelle applicazioni.

A tal fine indichiamo con

$$\theta_1(t) , \theta_2(t) , ... \tag{7}$$

le eventuali soluzioni diverse da zero dell'equazione (2), ossia le eventuali funzioni per le quali si ha:

$$\int_a^b \theta(t) \varphi_\nu(t) \, dt = 0 ; \quad (\nu = 1, 2, ...)$$

e si osservi che, se l'equazione (1) ammette una soluzione, si deve necessariamente avere:

$$\int_a^b g(s) \theta_\nu(s) \, ds = 0 \tag{8}$$

per tutti i possibili valori di ν.

Ora vogliamo dimostrare che *la convergenza della serie* (3) *e le condizioni* (8) *sono sufficienti per l'esistenza di una soluzione almeno dell'equazione* (1). Infatti dalla convergenza della serie (3) risulta, come si è detto, l'esistenza di una funzione $h(t)$ tale che, scritta la (5), si avrà la (6), ossia si avrà per qualunque valore dell'indice ν:

$$\int_a^b \{ g(r) - g_1(r) \} \varphi_\nu(r)\, dr = 0 .$$

Di qui risulta che l'espressione $g(r) - g_1(r)$ o è identicamente nulla, o coincide, a meno di un coefficiente costante B, con una delle funzioni (7), ossia:

$$g(r) - g_1(r) = \mathrm{B}\theta_l(r). \tag{9}$$

Per altro dalla (5) segue per tutti i possibili valori di ν

$$\int_a^b g_1(s)\, \theta_\nu(s)\, ds = 0 ; \tag{8$'$}$$

e quindi ancora:

$$\int_a^b \{ g(s) - g_1(s) \} \theta_\nu(s)\, ds = 0 .$$

Questa ci darà nell'ipotesi (9):

$$0 = \int_a^b \{ g(s) - g_1(s) \} \theta_l(s)\, ds = \frac{1}{\mathrm{B}} \int_a^b \{ g(s) - g_1(s) \}^2 ds ;$$

e così si avrà in ogni caso:

$$g_1(s) = g(s) .$$

Adunque *condizione necessaria e sufficiente, affinchè l'equazione integrale* (1) *ammetta una soluzione almeno, la quale sia atta all'integrazione nel campo* (a, b) *insieme al suo quadrato, è che la serie* (3) *sia convergente e che la funzione data* $g(s)$ *soddisfaccia alle condizioni* (8).

4. Rammentiamo qui, conformemente a quanto fu stabilito al § 6_1 della mia citata Nota: *Sopra alcune equazioni integrali*, che, *se* $h(t)$ *è una soluzione dell'equazione integrale* (1), *e* $\chi(t)$ *una funzione arbitraria atta all'integrazione nel campo* (a, b) *e tale che la serie*

$$\sum_\mu \psi_\mu(t) \int_a^b \chi(r)\, \psi_\mu(r)\, dr ,$$

moltiplicata per K(s, t) *oppure per* $\psi_\nu(t)$ *con* ν *qualsiasi, sia integrabile termine a termine, la soluzione più generale dell'equazione* (1) *sarà data dall'espressione*:

$$h(t) + \chi(t) - \sum_\mu \psi_\mu(t) \int_a^b \chi(r)\, \psi_\mu(r)\, dr .$$

Meccanica — *Sul moto dei filetti vorticosi di forma qualunque.* Nota di L. S. Da Rios, presentata dal Socio Levi-Civita.

Dopo i celebri lavori di Helmholtz e di William Thomson (lord Kelvin) sulla teoria generale dei vortici, il movimento d'un anello circolare vorticoso infinitamente sottile fu oggetto dello studio di valenti autori inglesi. Il criterio posto a fondamento della loro ricerca consiste nel riguardare l'anello come una linea geometrica. Si desume poi la velocità in un punto dell'anello da quella spettante ad un punto del campo irrotazionale infinitamente vicino al punto suddetto.

In una mia Memoria [1], ho generalizzato notevolmente una tale ricerca considerando il caso d'un filetto vorticoso di forma qualunque. Indi, per avere la velocità in un punto O di esso, ricercai la velocità in un punto generico P del liquido e ne trovai il valore asintotico all'avvicinarsi indefinito di P ad O. In base a questo primo valore, previe opportune considerazioni d'indole fisica, ottenni per la velocità in O un risultato che, nel caso speciale dell'anello circolare, è in perfetto accordo con quello già da molto tempo conosciuto.

Questo procedimento presta il fianco a qualche obbiezione circa il modo con cui il problema fisico è tradotto analiticamente. Infatti, mentre è indubbiamente lecito assimilare un filetto sottilissimo ad una linea vorticosa quando il punto potenziato ne è a distanza finita, non è detto senz'altro che ciò valga quando il punto in discorso gli si avvicini indefinitamente. È per questo che il prof. Weingarten nella sua Nota [2]: *Zur Theorie der Wirbelringe*, ricercò il valore della velocità in un punto interno di un anello circolare, considerandolo inizialmente di sezione finita, e passando poi al limite.

Seguendo il criterio del Weingarten, si ritrovano precisate e generalizzate le conclusioni a cui giunsi precedentemente. Di tale studio mi permetto

[1] V. Rendiconti del Circolo Matematico di Palermo, tomo XXII, 1906, *Sul moto d'un liquido indefinito con un filetto vorticoso di forma qualunque.*

[2] Aus den Nachrichten der K. Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen, Mathematisch-physikalische Klasse, 1907.

dare un cenno sommario nella presente Nota, riservandomi di esporre le dimostrazioni e i dettagli del calcolo in un lavoro successivo.

1. Si abbia un filetto $\mathcal{A}$ tutto ripieno di linee verticose $\mathcal{L}$, immerso in un liquido indefinito, animato, in tutti i punti esterni a $\mathcal{A}$, da moto irrotazionale. Sia $\mathfrak{S}$ l' imagine geometrica d'una determinata linea vorticosa, che chiameremo *direttrice* del tubetto, in quanto essa ne caratterizza la configurazione longitudinale. Si considerino poi le sezioni trasversali di $\mathcal{A}$ che si ottengono conducendo per i successivi punti della $\mathfrak{S}$ dei piani ad essa normali. In particolare si consideri la sezione τ corrispondente ad un certo punto P della direttrice, assunto come origine degli archi contati su $\mathfrak{S}$ nel modo consueto. Inoltre si assuma come sistema di riferimento $P(xyz)$ il triedro principale in P relativo alla curva $\mathfrak{S}$, la direzione positiva dell'asse Px (cioè della tangente in P alla direttrice) coincidendo con quella del vortice ω in P stesso. Siano poi Q ed O due punti generici di τ; si designi con ε la distanza $\overline{QO}$ e con c la curvatura in P della direttrice. Se P_0 è il baricentro di τ, ed I indica la semi-intensità del tubetto, si trova che la velocità indotta in esso da tutto il tubo $\mathcal{A}$ ha per componenti rispetto al suddetto sistema:

$$(1)\qquad \begin{cases} U = 0, \\ V = 0, \\ W = -\dfrac{Ic}{2\pi}\dfrac{1}{\tau^2}\displaystyle\int_\tau d\tau \int_\tau \log \varepsilon \, d\tau_0 ; \end{cases}$$

con $\int d\tau$ designandosi l' integrazione rispetto al punto Q, e con $\int d\tau_0$ quella rispetto al punto generico O della sezione τ.

Le formole sopra riportate valgono in un ben determinato ordine di approssimazione [1]. Precisamente i valori esatti di U, V, W differiscono da quelli dati per termini che sono dell'ordine della sezione del tubo, e quindi asintoticamente trascurabili rispetto a valori di un ordine di grandezza superiore, come è quello spettante alla velocità di P_0.

2. Poichè la sezione del filetto si suppone piccolissima, il movimento di esso, nel suo aspetto generale, è assimilabile a quello d'una linea geometrica, i cui punti successivi abbiano per velocità quella d'un punto qualunque delle successive sezioni di $\mathcal{A}$. Giova individuare tale punto scegliendo il baricentro di esse. Con ciò il movimento di $\mathcal{A}$ è determinato da quello d'una linea ideale Γ, luogo dei predetti baricentri. I punti di questa, naturalmente, si confondono per un osservatore (posto a distanza finita) con quelli della $\mathfrak{S}$ situati sulla stessa seziono di $\mathcal{A}$, cosicchè possiamo identificare (nei riguardi del movimento) la Γ alla $\mathfrak{S}$. In altre parole, il moto

[1] Cfr. Levi-Civita. *Sulle azioni meccaniche dovute ad un flusso filiforme di elettricità,* in questi Rendiconti, vol. XVIII, serie 5ª, pp. 41-45.

di $\mathcal{A}$ potrà ritenersi determinato dal moto di $\mathfrak{C}$, ai punti di questa attribuendosi la velocità (1).

Se la sezione τ del tubetto è un cerchio di raggio ϱ, si ha in particolare, per la velocità del baricentro:

$$\begin{aligned} U &= 0, \\ V &= 0, \\ W &= -\frac{Ic}{2\pi}\log\varrho . \end{aligned}$$

Se inoltre $\mathfrak{C}$ è una circonferenza di raggio r, la componente W risulta eguale a $-\frac{I\log\varrho}{2\pi r}$ [1].

Quanto abbiamo detto finora, vale a caratterizzare il moto di $\mathcal{A}$ come moto d'insieme; ma se badiamo, oltre che allo spostamento del baricentro P_0 della sezione τ, anche a quello d'un punto generico Q di essa, siamo indotti ad ammettere in τ un movimento intestino degno di nota. Infatti, β e γ designando i coseni direttori di ε nel piano di τ rispetto al sistema $P(yz)$, la velocità di Q dipende anche dagli integrali:

$$\int_\tau \frac{\gamma}{\varepsilon}\, d\tau_0 \quad , \quad \int_\tau \frac{\beta}{\varepsilon}\, d\tau_0 \,. \tag{2}$$

In questi, le funzioni integrande hanno un ordine di grandezza non trascurabile, anzi maggiore di quello che spetta alla quantità $\log\varepsilon$ che sola figura nella velocità (1) di P_0. In tal modo, i termini dipendenti dagli integrali (2) recano bensì un contributo risultante nullo alla velocità di P_0, ma non già un contributo nullo al movimento da cui è animato singolarmente ogni punto Q. Il movimento intestino di τ produrrà in generale una deformazione trasversale di $\mathcal{A}$, uno svasamento. S'intende allora che le nostre considerazioni (come del resto quelle degli altri autori) valgono fino a che la sezione di $\mathcal{A}$ non abbia subìto tale dilatazione da non poterlo più assimilare ad un filetto propriamente detto.

3. Variando il tempo, il tubetto $\mathcal{A}$ in generale si deforma e con esso la direttrice $\mathfrak{C}$ e la sezione che abbiamo indicato con τ. Sia λ un parametro generico atto a individuare, in un tempo determinato t, la posizione d'un

[1] Questo valore è metà di quello dato dal Weingarten. La discordanza tra l'un valore e l'altro va attribuita al fatto (come mi fece osservare il prof. T. Levi-Civita) che, nel calcolo della funzione di corrente, il Weingarten trascura, di fronte a termini asintotici, un'espressione cui compete effettivamente un valore finito g, mentre non si può dire che altrettanto ne accada per le derivate. Veramente, nei termini asintotici va ancora considerato il contributo che recano tali derivate. Tenendone conto, si troverebbe il valore sopra riportato.

punto sulla direttrice. Se riguardiamo τ come una sezione generica di $\mathcal{A}$ (condotta normalmente ai punti di $\mathfrak{S}$ e avente per equazione $\lambda =$ costante), τ sarà da ritenersi funzione dei parametri λ e t.

Ora, dalle (1) si scorge come il moto di $\mathcal{A}$, considerato pure come moto d'insieme, dipenda non solo dalla natura geometrica di $\mathfrak{S}$, ma anche dalla grandezza e forma delle sezioni normali. Tale dipendenza è rappresentata analiticamente dal fattore $\frac{Ik}{2\pi}$, essendosi posto per brevità:

$$k = \frac{1}{\tau^2} \int_\tau d\tau \int_\tau \log \frac{1}{\varepsilon}\, d\tau_0 .$$

Si noti che k va in generale risguardata come una funzione di λ e t pel tramite di τ, mentre $\frac{I}{2\pi}$ deve considerarsi come una pura costante, tale essendo, come è ben noto, l'intensità del filetto.

Formando la derivata di k rapporto a t, si riconosce ch'essa non può superare

$$M\omega ;$$

dove M è una quantità positiva che resta finita anche quando la sezione del filetto si faccia decrescere indefinitamente, ed ω rappresenta la grandezza del vortice nel punto P.

D'altra parte, designando con δ la massima corda di τ, k è manifestamente più grande di

$$\log \frac{1}{\delta} .$$

Così, il rapporto di grandezza tra $\frac{dk}{dt}$ e k è determinato dalla natura del rapporto

$$\frac{\omega}{\log \frac{1}{\delta}} .$$

A tal punto osserviamo che, mentre $\log \frac{1}{\delta}$ va ingrandendosi senza limite all'impiccolirsi indefinitamente di δ, il vortice ω resta sempre una quantità, sulla cui grandezza è possibile qualunque ipotesi. Di solito si suppone che, decrescendo δ, ω aumenti in modo che la semi-intensità I (costante per un *determinato* filetto, ma non indipendente dalle sezioni trasversali, cioè in definitiva da δ) conservi un valore finito. Tale ipotesi non è però sostan-

ziale. Nelle considerazioni finora svolte, l'intensità ω del vortice è stata sempre trattata come una funzione (finita e continua) del posto, indipendente da δ. Nulla vieta pertanto di ammettere in particolare che il rapporto $\frac{\omega}{\log \frac{1}{\delta}}$ converga a zero assieme a δ. Sotto tale ipotesi potremo porre:

$$\frac{dk}{dt}=0,$$

ossia è lecito considerare k come una costante rispetto al tempo.

Quanto alla dipendenza di k dal parametro λ, si dimostra che, se inizialmente si assume come parametro λ l'arco s della curva $\mathfrak{C}$, ciò sèguita a sussistere per qualunque tempo t. Il filetto è dunque inestendibile.

Indicando con apice la derivazione rispetto a λ, o meglio ad s, se T dinota la torsione di $\mathfrak{C}$ nel punto P, le equazioni intrinseche del moto di $\mathcal{A}$ sono:

$$\begin{aligned}
&\frac{2\pi}{\mathrm{I}}\frac{dc}{dt}=\{kc\mathrm{T}\}'+\mathrm{T}\,.\{kc\}',\\
&\frac{2\pi}{\mathrm{I}}\frac{d\mathrm{T}}{dt}=-k\left\{\frac{c''}{c}-\mathrm{T}^2\right\}'-kcc'-\left\{\frac{2k'c'}{c}-k''\right\}'-k'c^2\,.\\
&\frac{dk}{dt}=0\,.
\end{aligned}$$

E se inizialmente k è costante rispetto ad s, ciò che avviene in particolare per vortici di spessore uniforme, dalle precedenti si ottiene:

$$\begin{aligned}
&\frac{dc}{dt}=c\mathrm{T}'+2c'\mathrm{T}\,,\\
&\frac{d\mathrm{T}}{dt}=-cc'+\left\{\mathrm{T}^2-\frac{c''}{c}\right\}'\,.
\end{aligned}$$

Queste sono le equazioni da me date nella Memoria citata. La presente Nota le giustifica dal lato fisico e ne precisa le condizioni di validità. Particolarmente è lecito assimilare un filetto vorticoso ad una linea, quando inizialmente esso abbia la forma d'un tubo a sezione costante in grandezza e forma, ed il vortice ω in un punto di questa abbia un ordine di grandezza inferiore a $\log \frac{1}{\delta}$, δ misurando la massima corda della sezione stessa.

Mineralogia. — *Studî intorno a minerali sardi: Baritina di Bonvei (Mara) ed Heulandite di colle Giuargada (Villanova-Monteleone)* (1). Nota del dott. Aurelio Serra, presentata dal Socio G. Strüver.

I.

La baritina del giacimento di Bonvei presso Mara (Sassari). — Il prof. Millosevich, nel dare un esteso contributo mineralogico su questo giacimento (2), fa notare di avervi trovato la baritina in massa compatta biancastra, o in un confuso intreccio di lamine, o anche in minuti cristalli laminari di cui cita una semplice combinazione. Col progredire dei lavori, come già prevedeva il mio egregio maestro, furono rinvenuti bei campioni che meritano di essere esaminati in modo particolare dal punto di vista cristallografico. I cristalli non si presentano che raramente completi; spesso si mostrano concresciuti in associazione parallela secondo }100{. Generalmente sono bianchicci ed omogenei in tutta la loro massa. Le dimensioni variano da 5 a 2 mm.

Lasciano riconoscere le seguenti forme:

}100{	$\infty \breve{P} \infty$
}102{	$\frac{1}{2} \breve{P} \infty$
}110{	∞P
}011{	$\bar{P} \infty$
}130{	$\infty \bar{P} 3$
}010{	$\infty \bar{P} \infty$

La }102{ ha predominio sulle altre faccie; è ben riflettente al goniometro, offrendo immagine distinta e netta.

La }110{, dopo la precedente, è la più estesa e rivela nei cristalli un prevalente abito prismatico; dà immagine buona, solo talvolta leggermente sfumata.

La }100{ è stretta ed allungata; dà immagine di 1° ordine; non è sempre presente.

Le }130{, }010{ sono esili; offrono immagine unica, per lo più nitida.

La }011{ è sempre piccola e brillante.

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto di Mineralogia della R. Università di Sassari.

(2) F. Millosevich, *Appunti di mineralogia sarda. Il giacimento di azzurrite del castello di Bonvei presso Mara, con alcune osservazioni sulla formazione dei carbonati di rame naturali,* Rend. Acc. Lincei, 1906.

Nel prospetto che segue risultano i valori degli angoli misurati messi di fronte ai calcolati secondo le costanti adottate dal Negri [1] per la baritina di Montevecchio (Sardegna).

Spigoli misurati	VALORI OSSERVATI			Valorii calcolati
	N°.	Limiti	Medie	
(110):(130)	3	28°.29′ — 28°.38′30″	28°.35′	28°.35′
(130):(010)	5	21. 47′ — 22′	21. 57′	22. 16′
(110):(010)	4	50. 48′30″ — 50. 53′	50. 52′30″	50. 51′
(110):(1$\bar{1}$0)	4	78. 9′ — 78. 20′	78. 15′	78. 18′
(100):(102)	6	51. 7′ — 51. 22′	51. 18′	51. 8′
(102):(10$\bar{2}$)	7	102. 20′ — 102. 40′	102. 36′	102. 17′
(110):(011)	3	59. 50′30″ — 59. 53′	59. 52′30″	59. 52′
(102):(011)	1	———	61. 48′	61. 50′
(110):(102)	5	60. 47′30″ — 60. 53′	60. 49′30″	60. 53′

II.

La Heulandite del colle Giuargada presso Villanova-Monteleone (*Sassari*). — In una escursione recentemente compiuta, mi venne dato rinvenire questa specie minerale. L'importante giacimento lo ho incontrato fra i villaggi di Villanova-Monteleone e Monteleone-Rocca Doria, nel colle trachi-andesitico Giuargada. — Sento il dovere di ricordare che un accenno all'esistenza di *zeoliti* nei dintorni di Villanova-Monteleone venne dato dal professore Lovisato [2]. — I bei cristalli di color bianco, colpiscono già il profano, particolarmente per la loro lucentezza madreperlacea che possiedono secondo il piano di simmetria. Essi mostransi in cavità, più spesso in druse, che a strati, talvolta paralleli, costituiscono come una crosta spalmante l'annoverata roccia vulcanica. In generale raggiungono le dimensioni di 2 mm., raramente arrivano ai 4, e mostrano, secondo }010{, sfaldatura facile e perfetta. Si notano le seguenti forme:

}110{	∞ P
}010{	∞ Ꝑ ∞
}001{	0 P
}201{	— 2 Ꝑ ∞
}$\bar{2}$01{	2 Ꝑ ∞ .

[1] G. B. Negri: *Sopra le forme cristalline della baritina di Montevecchia* (*Sardegna*) *e di Millesimo* (*Liguria*). Rivista di Mineralogia e Cristallografia Italiana, diretta da R. Panebianco, vol. XII, pag. 7.

[2] Lovisato, *Notizia sopra una heulandite buritica di Pula con accenno alle zeoliti sinora trovate in Sardegna.* Rend. R. Acc. Lincei, 1897.

Le facce di prisma verticale dànno, in genere, al goniometro, immagine unica ed abbastanza distinta; quelle clinopinacoidali la offrono multipla e sfumata; più regolari e brillanti si mostrano la base e gli emidomi anteriore e posteriore, i quali lasciano però riconoscere immagine doppia.

Seguono i valori angolari osservati con accanto i calcolati, dal De Cloizeaux, per la *heulandite*:

Spigoli misurati	VALORI OSSERVATI			Valori calcolati
	N°.	Limiti	Medie	
(110):(1$\bar{1}$0)	6	43°.50′ — 44° 30′	44°.15′	43°.56′
(110):(010)	4	67. 20′ — 68. 15′	67. 32′	68. 2′
(001):(201)	5	63. 6′ — 64. 5′	63. 20′	63. 40′
(201):(20$\bar{1}$)	5	49. 24′ — 50. 19′	49. 47′	50. 20′
(201):(110)	5	32. 6′ — 32. 40′	32. 26′	32. 44′

Deve notarsi come l'abito in questi cristalli sia variabilissimo: in certi si ha distinta prevalenza degli emidomi, in specie anteriore, sui prismi verticali; in altri, dei prismi verticali sugli emidomi. È sempre però decisamente tabulare secondo }010{.

Variabilissimo, ed entro termini abbastanza rilevanti, è anche l'ampiezza dell'angolo (110) : (1$\bar{1}$0). A questo riguardo stimo opportuno segnalare che ho esaminato alcuni cristalli nei quali ottenni per detto angolo un valore che s'aggira attorno ai 47°. Pur essendo comuni nella heulandite, e nelle zeoliti in genere le forti variazioni angolari, siffatto limite richiama l'attenzione: opportunamente a me offrirà argomento di ulteriori ricerche.

Meccanica. — *Sulla forma più generale delle equazioni della dinamica.* Nota del prof. P. Burgatti, presentata dal Socio V. Cerruti.

Chimica-fisica. — *Trasporto elettrico e scomposizione elettrolitica del cloroformio.* Nota del Corrispondente F. Bottazzi.

Chimica-fisica. — *Sul trasporto elettrico del glicogeno (e dell'amido).* Nota del Corrispondente F. Bottazzi.

Queste Note saranno pubblicate nel prossimo fascicolo.

Chimica. — *Soluzioni di metalli allo stato colloidale ottenute per azioni dell'acqua distillata bollente.* Nota II di Margherita Traube Mengarini e di A. Scala, presentata dal Socio P. Blaserna.

Chimica. — *Il cicloesano come solvente crioscopico (comportamento della piperidina sciolta in cicloesano).* Nota di L. Mascarelli e A. Costantino, presentata dal Socio G. Ciamician.

Mineralogia. — *Appunti di mineralogia sarda. Forme nuove o rare nella fosgenite di Monteponi.* Nota di F. Millosevich, presentata dal Socio G. Struever.

Istologia vegetale. — *Osservazioni sull'accrescimento secondario del caule delle Monocotiledoni.* Nota del dott. Enrico Carano, presentata dal Socio R. Pirotta.

Queste Note saranno pubblicate nel prossimo fascicolo.

E. M.

Publicazioni della R. Accademia dei Lincei.

Serie 1ª — Atti dell'Accademia pontificia dei Nuovi Lincei, Tomo I-XXIII.
Atti della Reale Accademia dei Lincei. Tomo XXIV-XXVI.

Serie 2ª — Vol. I. (1873-74).
Vol. II. (1874-75).
Vol. III. (1875-76). Parte 1ª TRANSUNTI.
2ª MEMORIE *della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.*
3ª MEMORIE *della Classe di scienze morali, storiche e filologiche.*
Vol. IV. V. VI. VII. VIII.

Serie 3ª — TRANSUNTI. Vol. I-VIII. (1876-84).
MEMORIE *della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali*
Vol. I. (1, 2). — II. (1, 2). — III-XIX.
MEMORIE *della Classe di scienze morali, storiche e filologiche.*
Vol. I-XIII.

Serie 4ª — RENDICONTI Vol. I-VII. (1884-91).
MEMORIE *della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.*
Vol. I-VII.
MEMORIE *della Classe di scienze morali, storiche e filologiche*
Vol. I-X.

Serie 5ª — RENDICONTI *della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.*
Vol. I-XVIII. (1892-1909). 2° Sem. Fasc. 3°.
RENDICONTI *della Classe di scienze morali, storiche e filologiche.*
Vol. I-XVII. (1892-1908).
MEMORIE *della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali*
Vol. I-VII. Fasc. 6°.
MEMORIE *della Classe di scienze morali, storiche e filologiche.*
Vol. I-XII.

CONDIZIONI DI ASSOCIAZIONE

AI RENDICONTI DELLA CLASSE DI SCIENZE FISICHE, MATEMATICHE E NATURALI
DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

I Rendiconti della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali della R. Accademia dei Lincei si pubblicano due volte al mese. Essi formano due volumi all'anno, corrispondenti ognuno ad un semestre.

Il prezzo di associazione per ogni volume e per tutta l'Italia di L. **10**; per gli altri paesi le spese di posta in più.

Le associazioni si ricevono esclusivamente dai seguenti editori-librai:

ERMANNO LOESCHER & C.° — *Roma, Torino* e *Firenze.*
ULRICO HOEPLI. — *Milano, Pisa* e *Napoli.*

RENDICONTI — Agosto 1909.

INDICE

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

Comunicazioni pervenute all'Accademia sino al 1° agosto 1909.

MEMORIE E NOTE DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

(*) Questa Nota verrà pubblicata nel prossimo fascicolo.

E. Mancini *Segretario d'ufficio, responsabile.*

Abbonamento postale.

Pubblicazione bimensile. *Roma 15 agosto 1909.* N. 4.

ATTI

DELLA

REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCVI.

1909

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

Volume XVIII.° — Fascicolo 4°

Comunicazioni pervenute all'Accademia sino al 15 *agosto* 1909.

2° Semestre.

ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1909

ESTRATTO DAL REGOLAMENTO INTERNO

PER LE PUBBLICAZIONI ACCADEMICHE

I.

Col 1892 si è iniziata la *Serie quinta* delle pubblicazioni della R. Accademia dei Lincei. Inoltre i *Rendiconti* della nuova serie formano una pubblicazione distinta per ciascuna delle due Classi. Per i *Rendiconti* della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali valgono le norme seguenti:

1. I *Rendiconti* della Classe di scienze fisiche matematiche e naturali si pubblicano regolarmente due volte al mese; essi contengono le Note ed i titoli delle Memorie presentate da Soci e estranei, nelle due sedute mensili dell'Accademia, nonchè il bollettino bibliografico.

Dodici fascicoli compongono un volume, due volumi formano un'annata.

2. Le Note presentate da Soci o Corrispondenti non possono oltrepassare le 12 pagine di stampa. Le Note di estranei presentate da Soci, che ne assumono la responsabilità, sono portate a 6 pagine.

3. L'Accademia dà per queste comunicazioni 75 estratti gratis ai Soci e Corrispondenti, e 50 agli estranei: qualora l'autore ne desideri un numero maggiore, il sovrappiù della spesa è posta a suo carico.

4. I *Rendiconti* non riproducono le discussioni verbali che si fanno nel seno dell'Accademia; tuttavia se i Soci, che vi hanno preso parte, desiderano ne sia fatta menzione, essi sono tenuti a consegnare al Segretario, seduta stante, una Nota per iscritto.

II.

1. Le Note che oltrepassino i limiti indicati al paragrafo precedente, e le Memorie propriamente dette, sono senz'altro inserite nei Volumi accademici se provengono da Soci o da Corrispondenti. Per le Memorie presentate da estranei, la Presidenza nomina una Commissione la quale esamina il lavoro e ne riferisce in una prossima tornata della Classe.

2. La relazione conclude con una delle seguenti risoluzioni. - *a*) Con una proposta di stampa della Memoria negli Atti dell'Accademia o in sunto o in esteso, senza pregiudizio dell'art. 26 dello Statuto. - *b*) Col desiderio di far conoscere taluni fatti o ragionamenti contenuti nella Memoria. - *c*) Con un ringraziamento all'autore. - *d*) Colla semplice proposta dell'invio della Memoria agli Archivi dell'Accademia.

3. Nei primi tre casi, previsti dall'art. precedente, la relazione è letta in seduta pubblica, nell'ultimo in seduta segreta.

4. A chi presenti una Memoria per esame è data ricevuta con lettera, nella quale si avverte che i manoscritti non vengono restituiti agli autori, fuorchè nel caso contemplato dall'art. 26 dello Statuto.

5. L'Accademia dà gratis 75 estratti agli autori di Memorie, se Soci o Corrispondenti, 50 se estranei. La spesa di un numero di copie in più che fosse richiesto, è messa a carico degli autori.

// RENDICONTI

DELLE SEDUTE

DELLA REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

MEMORIE E NOTE

DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

Comunicazioni pervenute all'Accademia sino al 15 agosto 1909.

Matematica. — *Sopra certe equazioni integrali.* Nota del Socio S. PINCHERLE.

Nel fascicolo del 16 maggio a. c. di questi Rendiconti (pag. 493 e seg.) il dott. U. Crudeli ha pubblicato un contributo alla risoluzione dell'equazione funzionale:

$$\varphi(y) - z\int_a^b \left\{ \mathrm{A}(x\,,y)\frac{d\varphi(x)}{dx} + \mathrm{B}(x\,,y)\,\varphi(x)\right\} dx = f(y), \tag{1}$$

che, come avverte l'A., era stata studiata dai professori Fubini e Lauricella per il caso di $z=1$.

La soluzione dell'equazione (1), data dal dott. Crudeli, è espressa da una serie di potenze del parametro z, i cui coefficienti sono le iterate dell'operazione rappresentata dall'integrazione definita che figura nell'equazione stessa, operazione e iterate che vanno applicate alla funzione nota $f(y)$. Ora, non mi sembra fuori di luogo di fare notare come codesta serie non sia altro che la

$$\sum_{n=0}^{\infty} z^n \mathrm{A}^n(f) \tag{2}$$

che ho proposta [1] per la risoluzione dell'equazione

$$\varphi - z\mathrm{A}(\varphi) = f\,, \tag{3}$$

[1] Rendic. della R. Accad. dei Lincei, ser. 5ª, t. XIV, 1905, pag. 366; Mem. della R. Accad. delle Scienze di Bologna, ser. 6ª, t. III, 1906.

dove A è un'operazione lineare univoca e continua qualunque, tale che per gli elementi f dello spazio funzionale che si considera sia

$$|A^n(f)| < \frac{1}{g^n},$$

dove g è un numero positivo. La validità dello sviluppo (2) ha luogo sotto la condizione

$$|z| < g. \tag{4}$$

Che l'operazione che figura in (1), cioè

$$A = \int_a^b \left\{ A(x, y) \frac{d\varphi(x)}{dx} + B(x, y)\varphi(x) \right\} dx$$

goda delle proprietà indicate, risulta manifesto dalle condizioni poste dall'A. all'inizio della sua Nota e dal principio della pag. 495.

La serie della forma (2) serve anche, in modo analogo, alla risoluzione dell'equazione funzionale più generale:

$$\varphi(y) - z \int_a^b \sum_{\nu=0}^{m} A_\nu(x, y) \frac{d^\nu \varphi(x)}{dx^\nu} dx = f(y), \tag{5}$$

le $A_\nu(x, y)$ essendo funzioni soggette alle solite condizioni.

Non si deve però omettere una avvertenza essenziale: se la serie (2) ha il vantaggio di mostrare il carattere analitico della soluzione dell'equazione (3), e se ne fornisce effettivamente la soluzione e ne prova l'unicità per valori del parametro z abbastanza piccoli in valore assoluto, occorrono, come è ben noto, altri sussidî per prolungare la soluzione ai valori di z non soddisfacenti alla (4). Ed è appunto nel fornire un tale sussidio che risiede l'importanza del metodo di Fredholm per la sua classica equazione funzionale — la (5) in cui è supposto $m = 0$ [1]. Ora, che questo metodo sia estensibile dall'equazione di Fredholm all'equazione (5) e quindi anche alla (1), è mostrato in un notevole lavoro di E. Bounitzky [2] evidentemente sfuggito al dott. Crudeli; a dir vero, il Bounitzky tratta l'equazione (5) per il caso di $z = 1$, ma l'estensione a z qualunque e la conseguente formazione della funzione analitica che dà la soluzione al variare di z, non presenta alcuna difficoltà.

[1] Circa ad ipotesi che permettono il prolungamento della funzione analitica definita dalla serie (4) nel caso di operazioni lineari generali, v. la citata Memoria del t. III. delle Mem. dell'Accademia di Bologna.

[2] Bulletin des Sciences mathématiques, ser. 2ª, t. XXXII, pag. 14 (1908).

Chimica-fisica. — *Sul trasporto elettrico del glicogeno (e dell'amido)* [1]. Nota del Corrispondente F. Bottazzi.

Quincke [2] osservò che, dei granuli di amido sospesi in acqua, quelli aderenti o vicini alla parete del tubo si muovevano verso l'elettrodo negativo, mentre quelli che erano nel mezzo del tubo migravano nella direzione anodica. Con correnti più forti, però, vide che anche i granuli parietali presentavano spostamento anodico. La migrazione anodica dell'amido fu poi constatata da Cohen [3], da Bredig [4] e da altri [5].

Il glicoceno non pare che sia stato finora speciale oggetto di ricerche di trasporto elettrico [6]. Tuttavia, del glicogeno e dell'amido Hardy [7] dice: « One has relatively isoelectric hydrosols such as those of glycogen and starch ..... ». Secondo questo autore, dunque, il glicogeno e l'amido sottoposti all'azione di un forte campo elettrico non si sposterebbero, o quasi, nè verso l'anodo, nè verso il catodo.

Le mie ricerche hanno dato risultati che in parte non s'accordano con le parole di Hardy, e in parte completano le conoscenze che si possedevano al riguardo.

Il glicogeno da me usato fu preparato dal fegato di cani, secondo il metodo di Pflüger, purificato (precipitato e sciolto 14 volte), e dializzato in budello di pergamena artificiale, per circa un anno, contro acqua distillata satura di cloroformio o di toluolo.

Durante la dialisi, avvenne precipitazione al fondo dei dializzatori di un materiale grigiastro, praticamente insolubile nei comuni solventi. In porzioni della soluzione di glicogeno, già dializzata, messe di nuovo a dializzare separatamente in dializzatori di « viscose » Leune, col progredire della dialisi apparisce, e poi aumenta man mano, un precipitato analogo. Il precipitato dà la reazione del Fe e del P. Probabilmente si tratta di una nucleina ferruginosa (del genere di quella che suole essere isolata dal fegato), di cui è inquinato il glicogeno e che poi precipita durante la dialisi prolungata.

[1] Lavoro eseguito nell'Istituto di Fisiologia sperimentale della R. Università di Napoli.

[2] Pogg. Ann., CXIII, 513, 1861.

[3] Zeitschr. f. Elekthroch., IV, 63, 1897.

[4] Physik. Zeitschr., II, 508, 1900.

[5] Ved. A. Müller, *Allgem. Chemie der Kolloide*. Leipzig, 1907, pagg. 42-45.

[6] Nè nel libro sopra citato di A. Müller, nè in quello recentissimo di Wo. Ostwald (*Grundriss der Kolloidchemie*. Dresden, 1909), è fatta menzione del glicogeno.

[7] Journal of Physiol., XXXIII, 257, 1905-6.

Anche la Gatin-Gruzewska [1] dice di aver trovato Fe nelle ceneri del suo « glicogeno puro »; ma ella crede che derivi dalla KOH, che sempre ne contiene.

Dal suo lavoro non risulta che ella abbia dializzato a lungo il glicogeno, altrimenti avrebbe veduto anch'ella il precipitato di cui parlo [2].

Nemmeno E. von Knaff-Lenz [3] ha dializzato il glicogeno da lui preparato secondo il metodo di Brücke.

La soluzione d'amido da me usata, era una soluzione 1 °/₀ di amido cosiddetto puro del commercio, scaldata per un'ora a bagnomaria bollente, raffreddata, filtrata e dializzata in budello di pergamena artificiale per due mesi, contro acqua satura di toluolo (uno strato di toluolo copriva sempre l'acqua distillata del vaso, e la soluzione d'amido, nel dializzatore).

Ambedue le soluzioni erano opalescenti. Ma mentre quella di glicogeno non presentava, al microscopio, particelle sospese visibili, nemmeno dopo colorazione con l'iodio, la soluzione d'amido ne presentava ancora molte, che apparivano come granellini minutissimi d'amido.

Bisogna qui notare che l'amido così detto puro, tale in realtà non è; esso contiene certamente sostanze proteiche vegetali, non fossero altre che quelle che fanno parte dei grani. Il glicogeno invece era purissimo, probabilmente più di quello della Gatin-Gruzĕwska, per effetto della lunghissima dialisi a cui era stato sottoposto, e della separazione ripetutamente fatta del precipitato sopra detto.

La soluzione di glicogeno aveva una conduttività elettrica (a 20° C) dell'ordine di 30×10^{-6}.

Le ricerche di « trasporto elettrico » furono fatte con l'apparecchino rappresentato nella fig. 2 della mia Nota testè pubblicata [4].

Per eliminare il cloroformio o il toluolo sciolto nelle soluzioni colloidali e adsorbito dai colloidi, ho scaldato a bagno-maria, per 2-3 ore, le soluzioni, e altre volte le ho sottoposte per più ore al vuoto.

I risultati di più di una cinquantina di esperimenti possono essere riassunti nelle seguenti brevi proposizioni:

1. Sottoposti all'azione di un campo elettrico di circa 5 volta per centimetro ($^1/_{10}$ di milliampère), il glicogeno e l'amido si spostano verso l'anodo.

(1) Pflüger's Arch., CII, 569, 1904.

(2) In verità, ella ha veduto che, in soluzioni variamente concentrate del suo glicogeno, conservate in tubi chiusi, gli strati inferiori divenivano più concentrati dei superiori, anche se le soluzioni erano diluite; ma ciò dimostra solamente che il glicogeno ha una tendenza a precipitare dalle sue soluzioni, e non ha niente che fare col precipitato da me osservato.

(3) Zeitschr. f. physiol. Chemie, XLVI, 3, 293, 1905.

(4) Questi Rendiconti, XVIII, 16 maggio 1909, pag. 487.

Già dopo 12 ore l'acqua distillata del vaso in cui era immerso l'elettrodo positivo presentava una cospicua opalescenza. Con la reazione dell'iodo, poteva scoprirsi la presenza del glicogeno o dell'amido nel vaso I, anche prima di 12 ore. Mai ho osservato spostamento dei due colloidi verso il catodo, nemmeno in traccia.

2. Acidificata la soluzione di glicogeno con HCl o con H_2SO_4 $\frac{n}{10}$, in quantità tale da avere una acidità totale della soluzione pari a $\frac{1}{100}$ n, $\frac{1}{200}$ n e $\frac{1}{500}$ n, il glicogeno, senza perdere alcuna delle altre sue proprietà, perde assolutamente quella di migrare dal vaso medio verso l'uno o l'altro dei due vasi in cui sono immersi gli elettrodi. Esso non si sposta più verso l'anodo, ma non acquista nemmeno, per quanto a lungo si faccia durare il passaggio della corrente, la proprietà di spostarsi verso il catodo. Esso presenta quindi un comportamento diverso da quello delle albumine e della gelatina, che in simili condizioni assumono cariche elettriche nettamente positive e migrano abbondantemente verso il catodo. In altre parole, *il glicogeno, in presenza di acidi minerali diluiti, non assume cariche elettropositive; e oltre a ciò, cessa anche di essere un colloide elettronegativo, viene cioè scaricato, diventa isoelettrico.*

3. Fatti esperimenti analoghi, variando solamente la specie di elettrolito aggiunto alla soluzione di glicogeno; aggiungendo, cioè, alcali (NaOH) o sali neutri (NaCl, KCl, $CaCl_2$), in quantità tali da avere soluzioni della concentrazione totale $\frac{1}{50}, \frac{1}{100}, \frac{1}{200}$ o $\frac{1}{500}$ n; ebbi sempre lo stesso risultato, che cioè *il glicogeno perdeva la proprietà di spostarsi nell'una o nell'altra direzione.* Il divenire isoelettrico del glicogeno nella soluzione alcalinizzata è un fenomeno tanto più singolare, in quanto che esso nella soluzione pura già si sposta, come un colloide elettronegativo, verso l'anodo.

4. L'amido, invece, si comporta come le proteine e la gelatina: in soluzione acida migra verso il catodo, in soluzione alcalina migra verso l'anodo, in soluzione contenente sali neutri non si sposta nè verso l'anodo, nè verso il catodo.

In qualche caso, però, il risultato fu alquanto anomalo, perchè p. es., trovai una traccia d'amido là dove teoricamente non doveva migrare.

Io credo che il comportarsi dell'amido diversamente dal glicogeno e come le proteine, nelle soluzioni acide e alcaline, e l'anomalia accennata, dipendano dal fatto che l'amido non era puro, come il glicogeno, ma conteneva certamente quantità più o meno grandi di proteine vegetali.

La differenza fra i miei risultati e quelli di Hardy, circa il trasporto elettrico del glicogeno, verosimilmente dipende dal fatto che il glicogeno

usato da Hardy era meno puro del mio; basta infatti una traccia d'un elettrolito qualsiasi per abolire il trasporto elettrico di esso.

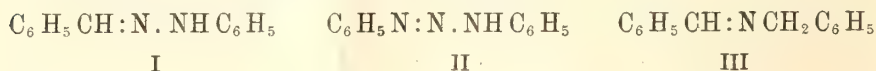
Come gli elettroliti producano questo effetto, non è facile dire; in ogni modo, discuterò questo problema in un'altra mia pubblicazione.

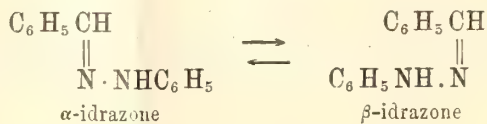
Per ora mi basti rilevare che un fatto simile non poteva essere osservato lavorando sui colloidi metallici o anorganici in generale, perchè questi precipitano a ogni aggiunta di elettrolito; e d'altro canto era notissimo che i colloidi proteici assumono cariche elettropositive negli acidi ed elettronegative negli alcali. Il fatto non poteva essere osservato che in un colloide, qual'è il glicogeno, stabilissimo sia in presenza, sia in assenza di elettroliti, e che, come hanno mostrato le mie ricerche, non assume cariche nè elettropositive nè elettronegative.

Come si vede, quindi, il problema da discutere è in realtà doppio: 1) in che modo gli elettroliti (acidi, basi, sali neutri), aggiunti a una soluzione acquosa di glicogeno purissimo, ne aboliscono il trasporto anodico, che esso normalmente presenta; 2) come mai, se il glicogeno purissimo presenta già un trasporto anodico, vale a dire si mostra fornito di cariche elettronegative, l'aggiunta di acidi diversi in qualsiasi proporzione non è capace di conferirgli cariche elettropositive e quindi di invertire la direzione del suo trasporto.

Chimica. — *Sulle relazioni del α-benzalfenilidrazone con alcune sostanze azotate* [1]. Nota di R. Ciusa e U. Pestalozza, presentata dal Socio G. Ciamician.

Il benzalfenilidrazone I sta in relazione con due altre sostanze: la benzolazoanilide II e la benzilidenbenzilamina III

$$\underset{\text{I}}{C_6H_5CH:N.NHC_6H_5} \qquad \underset{\text{II}}{C_6H_5N:N.NHC_6H_5} \qquad \underset{\text{III}}{C_6H_5CH:NCH_2C_6H_5}$$

colle quali, per le ben note ricerche di Bruni, esso deve essere isomorfo.

Il benzalfenilidrazone esiste, come è noto, in due modificazioni: l'α-idrazone (PF 156°), ed il β-idrazone (PF 136°), ai quali spetta rispettivamente la configurazione:

$$\underset{\alpha\text{-idrazone}}{\begin{array}{l} C_6H_5CH \\ \quad\ \ \| \\ \quad\ \ N\cdot NHC_6H_5 \end{array}} \rightleftarrows \underset{\beta\text{-idrazone}}{\begin{array}{r} C_6H_5CH \\ \| \\ C_6H_5NH.N \end{array}}$$

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica generale della R. Università di Bologna.

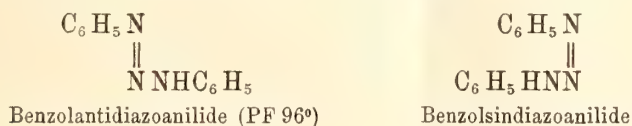
L'α-idrazone è il più stabile ed è quello che si ottiene per azione della fenilidrazina sulla benzaldeide; il β-idrazone si ottiene, come ha trovato J. Thiele, dall'α-idrazone per azione dell'anidride acetica, è assai instabile e si trasforma colla massima facilità nella modificazione ordinaria, l'α-idrazone [1].

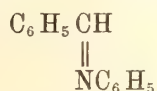
L'isomorfismo fra l'α-benzalidrazone e la benzalidenbenzilamina fu dimostrata da M. Padoa [2]. Per il diazoamidobenzolo, la questione fu risolta ricorrendo all'artificio di far cristallizzare l'α-idrazone da una soluzione non satura di diazoamidobenzolo in ligroino: in questa maniera si ottennero dei cristalli omogenei colorati in giallo od in giallo-bruno a seconda della concentrazione della soluzione di diazoamidobenzolo, che costituivano evidentemente la soluzione solida, e contenevano in due esperienze rispettivamente 1,57 e 4,92 % di diazoamidobenzolo [3] e fondevano a 155° e 152°. Alla benzilidenbenzilamina ed alla benzolazoanilide (diazoamidobenzolo) debbono spettare quindi rispettivamente le formule

$$\begin{array}{l} C_6H_5CH \\ \| \\ N.CH_2C_6H_5 \end{array} \qquad \begin{array}{l} C_6H_5N \\ \| \\ N.NHC_6H_5 \end{array} ,$$

ciò che sta in accordo con quanto si ammetteva sinora. Il diazoamidobenzolo può esistere infatti in due modificazioni: una, il comune diazoamidobenzolo stabile (PF 96°); l'altra quello, instabile (punto di esplosione 75°). A questi due corpi A. Hantzsch aveva assegnato, in seguito alle sue considerazioni sulle isomerie dei composti diazoici, rispettivamente le formule [4]

$$\begin{array}{l} C_6H_5N \\ \| \\ NNHC_6H_5 \end{array} \qquad \begin{array}{r} C_6H_5N \\ \| \\ C_6H_5HNN \end{array}$$

Benzolantidiazoanilide (PF 96°) — Benzolsindiazoanilide

Per ciò che si riferisce alla configurazione delle basi di Schiff, l'unico criterio che può servire a stabilirla è la formazione di soluzioni solide con corpi di configurazione già nota. Bruni è riuscito in tal modo ad assegnare alla benzilidenanilina la configurazione *trans* [5]

$$\begin{array}{l} C_6H_5CH \\ \quad \| \\ \quad NC_6H_5 \end{array}$$

che sembrerebbe dunque la configurazione ordinaria delle basi di Schiff [6].

(1) J. Thiele e R. Howson Pickard, Berichte, *31*, 1249.

(2) Questi Rendiconti, XVIII, 1°, 694.

(3) Queste esperienze furono eseguite assieme col dottor Padoa (l. c.) che ha anche descritto più dettagliatamente le esperienze.

(4) Berichte, *27*, 1857.

(5) Gazz. Chim. It., *34*, 2°, 464, (1904).

(6) Vedi, per la conoscenza dell'argomento, A. Hantzsch e O. Schwale, B. *34*, 822; le stesso e R. Witz, B. *34*, 841.

Abbiamo pur voluto vedere se tra l'α-benzalidrazone ed il diazoamidobenzolo (PF 96°), che si può considerare come il fenilidrazone del nitrosobenzolo [1], fosse possibile riscontrare un'analogia nel contegno chimico.

Coll'acido picrico e col croruro di picrile si ottennero infatti, in soluzione benzolica, i rispettivi composti d'addizione colorati intensamente in bruno, come i corrispondenti composti degli aldeidofenilidrazoni aromatici, ma che sono quanto mai instabili.

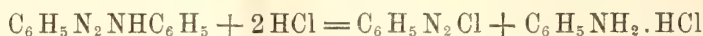
Per azione invece dell'acido picrico (una mol.) in soluzione alcoolica (alcool a 96°) sul diazoamidobenzolo (una mol.), si ha immediatamente un precipitato bruno polveroso (del picrato?) che in pochi minuti sparisce e si trasforma in un precipitato formato da aghi appiattiti lucenti, che altro non sono se non il picrato di diazobenzolo (punto di esplosione 85°):

gr. 0,0972 di sost. diedero cc. di N 17,6 misurati a 12° e 756 mm.
gr. 0,1074 " " " " 19,5 " 10,5° e 744 "

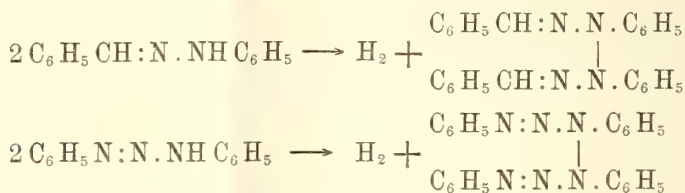
$C_6H_5N_2OC_6H_2(NO_2)_3$ Calc. N 21,02 Trovato 21,38; 21,24.

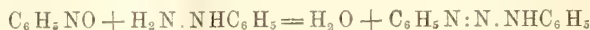
Questo metodo potrebbe servire a preparare comodamente, ed in brevissimo tempo, il picrato di diazobenzolo.

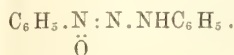
Evidentemente l'acido picrico agisce sul diazoamidobenzolo, come agisce per es. l'acido cloridrico

$$C_6H_5N_2NHC_6H_5 + 2HCl = C_6H_5N_2Cl + C_6H_5NH_2.HCl$$

Abbiamo voluto studiare l'azione del nitrato d'amile e dell'ossido di mercurio, per vedere se era possibile ottenere in questa maniera, analogamente a quanto accade per il benzalfenilidrazone [2], dei prodotti d'ossidazione, contenenti in questo caso una catena di 6 atomi di azoto:

$$2C_6H_5CH:N.NHC_6H_5 \longrightarrow H_2 + \begin{array}{l} C_6H_5CH:N.N.C_6H_5 \\ \qquad\qquad\quad | \\ C_6H_5CH:N.N.C_6H_5 \end{array}$$

$$2C_6H_5N:N.NHC_6H_5 \longrightarrow H_2 + \begin{array}{l} C_6H_5N:N.N.C_6H_5 \\ \qquad\qquad | \\ C_6H_5N:N.N.C_6H_5 \end{array}$$

[1] Per azione della fenilidrazina sul nitrosobenzolo, si ottiene sì diazoamidobenzolo

$$C_6H_5NO + H_2N.NHC_6H_5 = H_2O + C_6H_5N:N.NHC_6H_5$$

ma solamente come prodotto secondario; come prodotto principale si ottiene invece il diazoossiamidobenzolo

$$C_6H_5.\underset{\overset{\cdot\cdot}{O}}{N}:N.NHC_6H_5.$$

Bamberger e Stiegelmann. B. *32*, 3554.

[2] Vedi i lavori di G. Minunni e allievi, Gazz. Chim., annate 1892-1899; e H. v. Pechmann, B. *26*, 1045.

Col nitrito d'amile, la reazione è molto complessa: l'unico prodotto che siamo riusciti ad identificare è il nitrato di diazobenzolo. Questa sostanza si ottiene aggiungendo alla soluzione eterea di diazoamidobenzolo il nitrito di amile e lasciando a sè il miscuglio della reazione. Si separa in tal modo il nitrato di diazobenzolo sotto forma di una polvere cristallina (P. esplosione 90°) solubile in acqua.

gr. 0,1258 di sost. diedero gr. 0,1976 di CO_2 e gr. 0,0420 di H_2O

$C_6H_5N_2ONO_2$	Calc. C: 43,11	H: 3,00
	Trovato » 42,83	» 3,70

Per copulazione con β-naftolo, si ottenne in soluzione alcalina il benzol-azo-β-naftolo (PF 134°).

L'ossido di mercurio fu fatto agire sul diazoamidobenzolo in soluzione cloroformica scaldando a ricadere per mezz'ora. Non si ebbe alcuna riduzione dell'ossido di mercurio: si notò invece che l'ossido aumentava di volume e diventava più giallo. Si decantò il cloroformio, ed il residuo si fece bollire con molto benzolo, in cui la nuova sostanza è un poco solubile a caldo. Per raffreddamento della soluzione benzolica filtrata si ottennero degli aghetti giallo-oro fondenti a 232°, che all'analisi diedero dei numeri corrispondenti a quelli richiesti da un sale mercurico del diazoamidobenzolo:

gr. 0,2099 di sost. diedero gr. 0,0828 di HgS
gr. 0,1556 di sost. diedero 19,7 cc. di N misurato a 23° e 762

$(C_6H_5N_3C_6H_5)_2Hg$	Calc. Hg 33,74 ;	N 14,18
	Trovato » 33,99	» 14,29

Questo diverso contegno del diazoamidobenzolo dal benzalidrazone corrisponde al carattere acido dei diazoamidocorpi, di fronte a quello debolmente basico degli idrazoni.

Non disperiamo di giungere al prodotto di ossidazione contenente la catena di sei atomi d'azoto, per altre vie [1].

[1] Nel corso di alcune nostre ricerche sui diazoamidocorpi, abbiamo avuto occasione di determinare il peso molecolare del diazoamidobenzolo in azoossibenzolo: i valori trovati sono normali.

Solv.	Sostanza	Conc.	Δ	PM (K=85)
7,095	0,0410	0,5779	0,275	178,6
»	0,0874	1,2320	0,600	174,5
»	0,1546	2,1790	0,985	187,8
»	0,2068	2,91	1,315	188,1

$C_6H_5N_3HC_6H_5 = 197$

Chimica. — *Sul peso molecolare del Selenio in soluzione* [1]. Nota di F. Olivari, presentata dal Socio G. Ciamician.

1. In una precedente Nota, pubblicata nei Rendiconti di questa Accademia [2], io ho riferito alcune determinazioni del peso molecolare del selenio in soluzioni di iodio: comunico ora il risultato di analoghe ricerche eseguite in soluzione di cloruro mercurico fuso.

Il cloruro mercurico, introdotto da Beckmann [3] in crioscopia, può servire come solvente per gli elementi del gruppo dello zolfo: le soluzioni posseggono il colore caratteristico degli elementi stessi, e cioè giallo per lo zolfo e rossastro per il selenio: il tellurio, come si vedrà, non si scioglie inalterato.

Prima di procedere alle determinazioni del peso molecolare, ho creduto necessario di studiare l'equilibrio di solubilità (Lösungsgleichgewicht) tra i componenti dei miscugli binarî $HgCl_2 — S$, $HgCl_2 — Se$, e dimostrare l'assenza di reazioni chimiche fra il solvente e il soluto.

Dall'esame dei diagrammi (figg. 1 e 2) e dei dati riassunti nelle tabelle I e II, risulta che la solubilità dei componenti non è reciproca: il cloruro mercurico fuso scioglie lo zolfo e il selenio, ma non si scioglie, praticamente almeno, in questi metalloidi. Il primo punto d'arresto T_1 è la temperatura di congelamento della soluzione (avente la concentrazione massima) che può esistere in presenza del metalloide fuso; T_2 è il punto di congelamento del metalloide stesso [4].

Pel tellurio non è possibile di determinare il diagramma di solubilità: si osserva soltanto un tratto di rapida discesa del punto di congelamento oltre cui non si riescono a realizzare arresti termometrici sicuri.

Varie sono le ragioni che inducono a ritenere l'assenza di reazioni chimiche tra lo zolfo o il selenio e il cloruro mercurico; anzitutto la natura

[1] Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica Generale della R. Università di Parma, diretto dal prof. G. Plancher.

[2] Rend. Acc. Lincei, vol. XVII, 2° sem., pag. 389. Cfr. *anche* Rend. Acc. Lincei, vol. XVIII, 1° sem., pag. 465.

[3] Z. f. anorg. Chem., 55, pag. 175, (1907).

[4] Cfr. le curve analoghe di F. Doerinkel (Z. f. anorg. Chem., 48, pag. 185) e C. H Matewson (Z. f. anorg. Chem., 48, pag. 191) per i sistemi Cu — Tl e Mg — Na.

della curva di equilibrio, e precisamente la presenza nel sistema del metalloide fuso e libero.

Inoltre ho potuto stabilire che nei miscugli che gelano tra A e T_1 non è contenuto alcun prodotto di reazione (calomelano, seleniuro di mercurio, cloruro di selenio e simili) e che da essi è possibile separare quantitativamente, per semplice lisciviazione con acqua, il selenio inalterato.

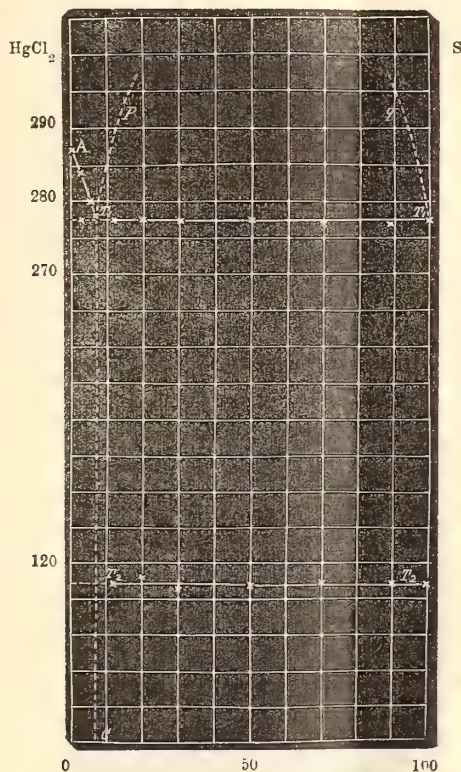



Fig. 1.

Ecco il risultato di alcune mie misure:

Miscela $HgCl_2$	Se	conc.	Se trovato	diff.
gr. 50	+ gr. 0,2594	0,5188	gr. 0,2589	— 0,0005
gr. 50	+ gr. 0,4033	0,8066	gr. 0,4037	+ 0,0004

Tav. I. — Sistema $HgCl_2$ — S

S °/₀ di miscela	T	T_1 1° punto di arresto	T_2 2° punto di arresto
0	287°	—	—
2.344	283.9	277.5	—
4.943	280.2	—	—
6.454	278	—	—
11.5	—	277.6	117°
20	—	277.8	118
30	—	277.2	116.5
50	—	277.5	117
70	—	277	117 5
89	—	277	117.5
100	—	—	117

Tav. II. — Sistema $HgCl_2$ — Se

Se °/₀ di miscela	T	T_1 1° punto di arresto	T_2 2° punto di arresto
0	287°	—	—
2.477	285.3	—	—
4.852	284	—	—
6.716	283.1	—	—
8.925	281.8	272	218.6
13.27	278.9	272.5	—
18.77	275	—	—
31	—	272.5	218
39	—	272.3	218.5
48.2	—	272.2	217.8
58	—	272.5	217.8
70	—	273	217
80	—	272	217
92	—	271.9	217.6
100	—	—	218

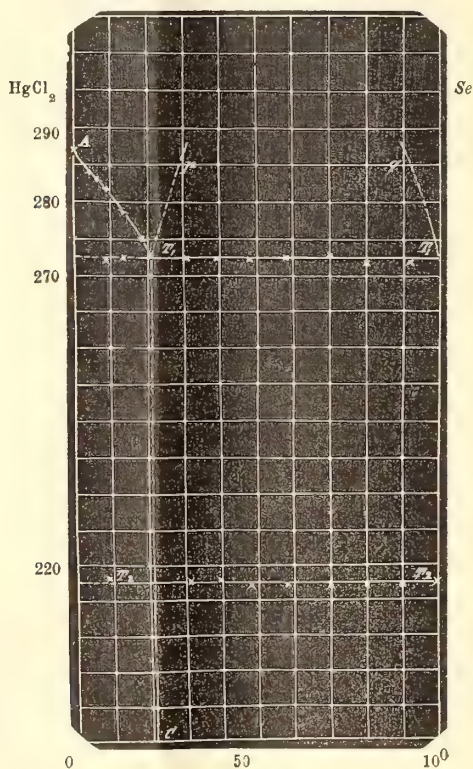
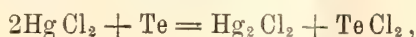



Fig. 2.

In quanto al tellurio, se da un lato i dati crioscopici non forniscono alcuna indicazione sulla natura dell'equilibrio, dall'altro l'esame analitico dei miscugli dimostra la formazione di una rilevante quantità di calomelano. Qui dunque interviene una reazione chimica, forse del tipo

$$2HgCl_2 + Te = Hg_2Cl_2 + TeCl_2,$$

la quale, poco probabile per il selenio, si verifica col tellurio, il cui carattere metallico è notevolmente accentuato.

2. Per le misure crioscopiche ho usato un apparecchio di Beckmann a bagno di paraffina e con manicotto di rame isolato con amianto. Il cloruro mercurico proveniva dalla fabbrica Kahlbaum e fondeva a 287°,5 (non corr.).

Nelle seguenti tabelle riporto il risultato delle determinazioni crioscopiche.

Solfo $S_8 = 256$.

Conc. %	Δ	PM $k=340$
0,5174	0,70	252
1,2150	1,53	270
0,8291	1,10	256,2

Selenio $Se_8 = 633,6$.

Conc. %	Δ	PM $k=340$
0,2713	0,32	288,2
0,5727	0 55	354
2,0820	1,48	480
0,3316	0,36	324,4
0,6870	0,61	383
1,0410	0,88	402,2
1,6060	1,30	420
2,4680	1,81	463,7
0,1668	0,20	283,4
0,5437	0,53	348,8
1,1630	1,00	404,6
2,5440	1,66	465,1
0,1620	0,20	275,4
2,7250	1,88	492,8
0,1369	0,18	258,5
0,3298	0,34	329
3,886	2,35	562,3
5,1650	3,01	583,4
(7,2)	(3,9)	(627,7)
(9,8)	(5,2)	(640)

I valori tra parentesi sono calcolati dai numeri della tav. II.

Tellurio $Te_2 = 255,2$.

0,1695	0,35	164,6
0,5454	1,06	179
1,1320	1,97	195,3
2,000	3,23	210,5
5,5556	8,80	214,7

Le depressioni per lo zolfo sono normali e conducono alla molecola S_8; per il selenio invece corrispondono in soluzione diluita ad una complessità molecolare oscillante tra Se_3 ed S_4, complessità che va aumentando colla concentrazione avvicinandosi al valore Se_8. Se si rappresentano i dati in un diagramma concentrazione — peso molecolare si ottiene una curva che assomiglia ad una curva di dissociazione (fig. 3).

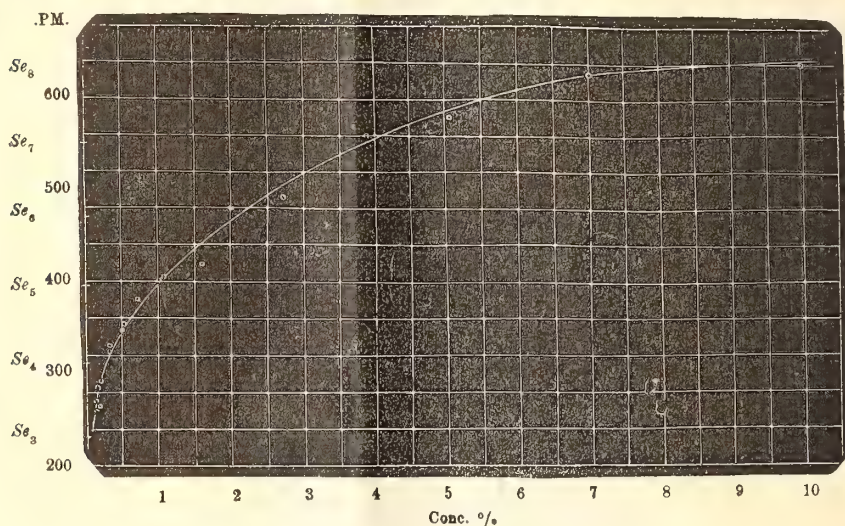



FIG 3.

Non è infatti da escludersi la possibilità che allo stato di soluzione anche gli elementi poliatomici come i composti molecolari subiscano una dissociazione graduale dovuta alla speciale azione del mezzo, alla diluizione ed alla temperatura: ma tale fenomeno, mentre è assai comune p. es. per le molecole complesse dei composti organici ossidrilati, non era stato ancora osservato in modo sicuro per gli elementi a molecola poliatomica.

Soltanto per lo zolfo le determinazioni di Timofejeff [1] e specialmente di Popoff [2] indurrebbero ad ammettere una dissociazione parziale delle mo-

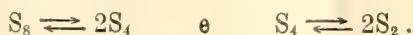
[1] C. C., 1903, II, pag. 1266.
[2] C. C., 1903, II, pag. 1265.

lecole S_8 nelle soluzioni diluitissime di varî solventi (benzolo, dimetilanilina). In questo caso però il risultato delle misure si presta ad essere discusso, fra l'altro per la tenuità degli abbassamenti o degli innalzamenti osservati; nel caso del selenio invece l'andamento dei punti di congelamento è assai più conclusivo. Considerato che la curva di equilibrio non rivela alcuna anomalia di comportamento fra i due componenti; che le determinazioni furono eseguite su miscele il cui tenore in selenio non superava la concentrazione massima C; che si è stabilita l'assenza di reazioni chimiche fra il solvente e il soluto, io credo si possa ritenere dimostrata *la dissociazione delle molecole* Se_8 *per diluizione, in soluzione di cloruro mercurico.*

Farò notare che la dissociazione per diluizione ha, allo stato gassoso, un perfetto riscontro nella variazione della densità di vapore a temperatura costante e pressione variabile.

Se a 448° si determina la densità di vapore dello zolfo a diverse pressioni e se ne deduce il peso molecolare si trova appunto che esso aumenta coll'aumentare della pressione sino quasi a raggiungere il valore S_8. Biltz e Preuner [1] descrissero la isoterma densità-pressione relativa a questo fenomeno; la forma e la continuità della curva troverebbero, secondo gli autori, la spiegazione più naturale ammettendo che la dissociazione delle molecole S_8 proceda direttamente sino alle molecole S_2 : $S_8 \rightleftharpoons 4S_2$.

Senonchè, come essi avvertono, invece di una tale reazione quaternaria, importanti ragioni teoriche parlano in favore di una decomposiziooe in due stadî successivi, p. es.:

$$S_8 \rightleftharpoons 2S_4 \qquad \text{e} \qquad S_4 \rightleftharpoons 2S_2 .$$

Io non credo di avere argomenti sufficienti per stabilire nel caso, teoricamente comparabile, del selenio quanti siano e quale complessità posseggano i prodotti di dissociazione della molecola Se_8: si potrebbe ammettere per analogia che in soluzione di cloruro mercurico alle concentrazioni sperimentate le molecole Se_8, Se_4, Se_2 fossero in equilibrio fra di loro. Il valore limite Se_2 non è stato raggiunto ma è reso probabile dalle mie esperienze in iodio [2].

Per altro non si deve insistere su queste ipotesi : una conclusione sicura potrebbe trarsi soltanto da misure che permettessero una trattazione matematica, intesa a stabilire l'ordine della dissociazione [3].

Le determinazioni collo zolfo non mostrano probabile una dissociazione delle molecole S_8 almeno a concentrazioni superiori al 0,5 %: la molecola S_8 avrebbe dunque una stabilità maggiore della molecola Se_8. Questo fatto

(1) Ber. d. d. chem. Gesel., 34, pag. 2494; Z. f physik. Chem., 39, pag. 323.
(2) Rend. Acc. Lincei, vol. XVII, 2° sem., pag. 389.
(3) Nernst. Theoretical Chemistry, pag. 444.

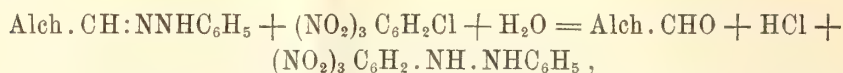
è in accordo con una regolarità accennata recentemente da Erdmann [1], se-secondo cui tra le proprietà che caratterizzano lo stato metalloidico v'è in generale la poliatomicità della molecola, mentre i metalli sono per lo più elementi a molecola monoatomica.

In ogni gruppo di elementi analoghi — come nella serie zolfo, selenio, tellurio — coll'aumentare del peso atomico aumenta il carattere elettropositivo e corrispondentemente a parità di condizioni, deve diminuire la tendenza alla complessità molecolare.

Disgraziatamente, le misure riferentisi al tellurio non permettono di completare il confronto. Per questo elemento le depressioni osservate sono intermedie a quelle richieste dalle molecole Te e Te_2 ma esse debbono attribuirsi al prodotto di una reazione tra i componenti ($HgCl_2$ e Te) piuttosto che alla grandezza molecolare della sostanza sciolta.

Chimica. — *Sulle proprietà basiche degli idrazoni* [2]. Nota di R. Ciusa, presentata dal Socio G. Ciamician.

Gli idrazoni dovrebbero essere delle basi terziarie-secondarie, o diterziarie; il carattere basico si conserva però solamente negli idrazoni di aldeidi e chetoni grassi o idroaromatici, mentre è assai affievolito negli idrazoni aromatici. La differenza di comportamento tra le due classi di idrazoni si può facilmente vedere dal contegno coi polinitroderivati aromatici. Come ho già mostrato in alcune Note precedenti, gli idrazoni dell'aldeide propionica, dell'acetone e della canfora dànno dei picrati gialli, paragonabili a quelli delle ammine grasse [3]; mentre gli idrazoni delle aldeidi aromatiche si combinano coi derivati del trinitrobenzolo per dare dei composti di addizione intensamente colorati dal rosso al bruno, e sono perciò, sotto questo aspetto, paragonabili agli indoli, carbazoli e difenilamina. Col cloruro di picrile, poi, gli idrazoni grassi reagiscono, dando luogo a picrilfenilidrazina simmetrica [4]

$$\mathrm{Alch.CH{:}NNHC_6H_5 + (NO_2)_3C_6H_2Cl + H_2O = Alch.CHO + HCl + (NO_2)_3C_6H_2.NH.NHC_6H_5},$$

mentre gli idrazoni aromatici, nelle stesse condizioni d'esperienza forniscono dei composti di addizione [5], sempre analogamente agli indoli, carbazoli e difenilamina.

(1) Z. f. anorg. Chem., 32, pag. 404.
(2) Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica generale della R. Università di Bologna.
(3) Questi Rendiconti, vol. XV, 2°, 238.
(4) Id. Id.
(5) Questi Rendiconti, vol. XVI, 1°, 409.

Per studiare ulteriormente quest'analogia e per vedere se tra la colorazione dei prodotti di addizione e la composizione dei composti di partenza esista qualche relazione [1] ho creduto opportuno preparare e studiare altri prodotti di addizione, oltre quelli descritti nelle Note precedenti [2]. Questi prodotti saranno descritti altrove, assieme alla parte sperimentale, cui si riferisce la presente Nota. Per ciò che si riferisce alla molecola del polinitroderivato, sono più stabili e più intensamente colorati i composti colla picramide e col cloruro di picrile: riguardo poi all'altro componente sono il fenilidrazone, ed il metilfenilidrazone del piperonalio, che contiene un gruppo ossimetilenico, che dànno i prodotti più stabili e la cui colorazione è quasi nera.

I composti col cloruro di picrile si possono adoperare, meglio di quelli coll'acido picrico, a riconoscere ed a caratterizzare gli indoli [3].

Un'altra proprietà comune agli idrazoni aromatici, indoli, carbazoli e difenilamina, e che deve stare in relazione colla loro analoga costituzione, è quella di dare col cloranile, in soluzione eterea, una colorazione intensa qualche volta assai differente per sostanze di costituzione simile.

Per fare la reazione si aggiunge alla soluzione eterea della sostanza in questione un cristallino di cloranile e si scalda: quasi subito si ha la colorazione, che sempre, eccezion fatta per lo scatolo è vivacissima.

Sostanza	Colorazione
Benzalfenilidrazone	Verde
Piperonalfenilidrazone	"
m-nitrobenzalfenilidrazone	"
Cinnamilidenfenilidrazone	"
Anisalfenilidrazone	Azzurra
Piperonalmetilfenilidrazone	Verde
Benzalmetilfenilidrazone	Azzurra
Difenilamina	Verde-scura
Indolo	Rosso-bruna
α-Metilindolo.	Violetta
β-Metilindolo.	Roseo-sporca
n-Metilindolo.	Azzurra
Pirrolo	Rosso-vino
Carbazolo	Rossa
Tetraidrocarbazolo	Violetta

[1] È mia intenzione a questo scopo studiare nel prossimo anno accademico gli spettri d'assorbimento di questi prodotti di addizione.

[2] Loc. cit.

[3] Vedine un'applicazione pratica, questi Rendiconti, vol. XVI, 2°, 764.

Questa reazione cromatica, che non ho studiato ulteriormente, può essere impiegata qualche volta con vantaggio (1).

Per ciò che si riferisce alla salificazione cogli acidi minerali, bisogna osservare che gli idrazoni di aldeidi e chetoni grassi dànno dei sali abbastanza stabili non colorati (2). Gli idrazoni dell'aldeidi aromatiche, che non sono stati ancora studiati sotto questo punto di vista, e le proprietà basiche dei quali sono profondamente modificate, si comportano cogli acidi minerali assai differentemente. Essi sono capaci di dare dei sali; ma questi sali sono più o meno *intensamente colorati* dal giallo al giallo-bruno. I cloridrati, che sono i più accessibili, si ottengono facendo passare una corrente di acido cloridrico secco nella soluzione eterea secca degli idrazoni, sotto forma di una polvere cristallina. I cloridrati, seccati fuori del contatto dell'aria, si mantengono inalterati, cedono più o meno facilmente l'acido nel vuoto, e vengono immediatamente idrolizzati dall'acqua. Scomponendo il cloridrato del benzalidrazone a freddo con carbonato sodico, non sono riuscito a trovare traccia del β-idrazone di Thiele (3) come si poteva credere avvenisse dal caso analogo nelle ossime

Gli idrazoni dànno anche dei sali colorati coll'acido bromidrico, iodidrico, e solforico; col cloruro ferrico dànno un sale colorato in verde-scuro.

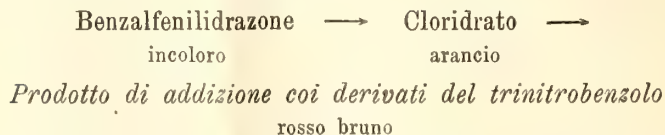
Tra la colorazione dei cloridrati e la costituzione delle aldeidi di partenza non pare vi sia una relazione molto stretta:

Aldeide di partenza	colore dell'idrazone	colore del cloridrato dell'idrazone
Benzaldeide	bianco	arancio
Anisaldeide	"	giallo
Piperonalio	"	"
Ald. cinnamica	giallo	arancio
m-Nitrobenzaldeide	rosso	"

Il che indica che molto probabilmente le cause che generano la colorazione dei cloridrati sono differenti da quelle che generano la colorazione degli idrazoni.

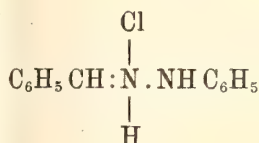
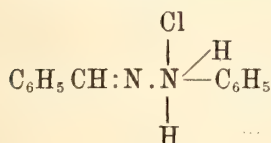
Se ora si considera lo schema

Benzalfenilidrazone ⟶ Cloridrato ⟶
incoloro arancio

Prodotto di addizione coi derivati del trinitrobenzolo
rosso bruno

(1) Vedine un'applicazione pratica, questi Rendiconti, vol. XVII, 1°, 730.
(2) F. Schmidt, Annalen d. Chemie, *352*, 305.
(3) J. Thiele e H. Pichard, Berichte *31*, 1249.

si può pensare che la colorazione intensa di questi ultimi prodotti di addizione sia una conseguenza da una parte dell'*alocromia* degli idrazoni, e dall'altra della natura stessa dei nitroderivati [1].

Questa alocromia ricorda quella delle tri-, e tetraarilidrazine [2] e delle triarilamine [3]. La costituzione dei cloridrati degli idrazoni non può essere quella di un semplice sale d'ammonio

$$C_6H_5\,CH:N.\overset{\overset{\displaystyle Cl}{|}}{\underset{\underset{\displaystyle H}{|}}{N}}{\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup H}{\diagdown C_6H_5}} \qquad\qquad C_6H_5\,CH:\overset{\overset{\displaystyle Cl}{|}}{\underset{\underset{\displaystyle H}{|}}{N}}.NH\,C_6H_5$$

poichè tale costituzione porterebbe ad un sale incoloro, come sono incolori i sali della difenilamina e delle basi di Schiff [4].

Molto probabilmente bisognerà prendere in considerazione una struttura chinoide. Ciò è reso molto probabile anzi dal contegno degli idrazoni rispetto all'acido cloridrico gassoso a caldo. Facendo passare una corrente di HCl secco nella soluzione toluenica secca bollente del benzalidrazone, il precipitato arancio del cloridrato, acquista quasi subito una colorazione verde. Questo precipitato è formato da diverse sostanze *clorurate*, che non si riesce a separare: l'analisi del precipitato, che si può cristallizzare dall'acido acetico e fonde a 225°, porta alla formula $C_{21}H_{25}N_5Cl_2$. Non è impossibile si tratti di sostanza non pura.

Nel toluolo da cui si separa la sostanza verde si riscontrano molte sostanze fra le quali ho potuto caratterizzare il *deidrobenzalfenilidrazone* ed il *dibenzaldifenilidrotetrazone* di Minunni. Analoghi risultati si ottengono se si tratta il benzalfenilidrazone con acido cloridrico concentrato. Immediatamente si ha la colorazione arancio del cloridrato: riscaldando con precauzione, l'idrazone si scioglie completamente ed infine si sente l'odore della benzaldeide; contemporaneamente si separa una sostanza bruna, che sciolta in alcool impartisce a questo una colorazione verde-scuro e che è identica a quella che si ottiene per azione dell'acido cloridrico gassoso a caldo sulla soluzione toluenica dell'idrazone. Se ora si considera il modo di

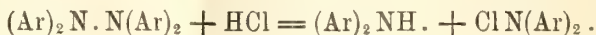
[1] Analoghe considerazioni non si possono fare evidentemente per i composti di addizione dei polinitroderivati aromatici con gli indoli carbazoli diarilamine e composti aromatici a catena laterale propenilica (G. Bruni, G. Ch. I., vol. 34, 2°, 474) tutti egualmente colorati; sarà necessario confrontarne lo spettro d'assorbimento per decidere se la loro costituzione sia o no simile a quella dei composti d'addizione cogli idrazoni aromatici: ciò che mi propongo di fare nel prossimo anno scolastico, come ho detto più sopra.

[2] Heinrich Wieland, Berichte *39*, 1499; *40*, 4260; *41*, 3478; St. Gambarjan, Berichte *41*, 3507.

[3] Wieland e Reischke, Berichte *41*, 3673.

[4] Hantzsch e Schwab, Berichte *34*, 829.

comportarsi delle tetraarilidrazine rispetto agli acidi si vede che tra questo contegno e quello degli idrazoni si può stabilire un parallelismo completo. Nelle tetraarilidrazine si ha (loc. cit.) per azione dell'acido cloridrico, una acidolisi:

$$(Ar)_2N.N(Ar)_2 + HCl = (Ar)_2NH. + ClN(Ar)_2.$$

La seconda parte della molecola si condensa con se stessa dando luogo, a seconda che esistono o no delle catene laterali in posizione *para*, a composti fenazinici o a derivati della trifenilamina.

Per gli idrazoni si può prevedere che in un primo tempo si abbia una acidolisi ed in un secondo tempo una condensazione: non essendo però ancora ultimato lo studio di questa reazione ogni previsione va fatta con le più ampie riserve.

Intanto debbo far notare che tutti gli idrazoni aromatici cogli acidi, e specialmente all'aria, e meglio in presenza di ossidanti si colorano più o meno facilmente in verde [1]. Potrebbe anzi darsi che in questa reazione oltre la condensazione fenazinica si abbia un'ossidazione. Una soluzione di benzalfenilidrazone in acido solforico conc. diventa verde-azzurra per piccole quantità di acido nitrico e nitrati, come la difenilamina.

La parte sperimentale sarà pubblicata altrove.

Chimica. — *Il cicloesano come solvente crioscopico* (*Comportamento della piperidina sciolta in cicloesano*) [2]. Nota di L. Mascarelli e A. Costantino, presentata dal Socio G. Ciamician.

Nella prima Nota su questo argomento [3], uno di noi ammetteva, che il separarsi di parte del corpo sciolto assieme col solvente nell'atto in cui questo gelava, fosse la causa dei valori anormalmente elevati del peso molecolare trovati col metodo crioscopico per alcune sostanze allora sperimentate. Questo era stato ammesso senza darne la dimostrazione, ma semplicemente osservando, che tutte le sostanze usate mostravano una certa analogia di costituzione col solvente (cicloesano): analogia che, come si sa, produce in molti casi la formazione di soluzione solida tra corpo sciolto e solvente [4].

[1] Vedi p. es. E. Fischer, *B. 22*, 3218; R. Auwers e R. Müller, *B. 41*, 4230. Tutti gli apparecchi dove si è lavorato con idrazoni aromatici acquistano dopo un certo tempo una colorazione verde-azzurra, specialmente in presenza di vapori di ac. nitrico, cloro, ecc.

[2] Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica generale della R. Università di Bologna.

[3] Mascarelli, Rend. R. Accad. Lincei, *16*, I, 942 (1907).

[4] Riguardo alle osservazioni fatte dal prof. Paternò alla mia prima Nota «*Il cicloesano come solvente crioscopico*» mi rimetto a quanto in proposito ha fatto notare il

A conferma di questo possiamo ancora richiamare l'osservazione, che già appare dalle ricerche prima d'ora pubblicate da uno di noi, cioè che l'esano $CH_3.(CH_2)_4.CH_3$ dà valori normali nell'abbassamento del punto di congelamento del cicloesano. Difatti, calcolando i pesi molecolari dell'esano normale coi dati delle determinazioni 24, 25, 26, 27, già pubblicati nella Gazzetta Chimica Italiana [1], si trovano i valori: 80, 81, 85, 84; teorico: 86.

Tuttavia, le ulteriori conoscenze che si ebbero, riguardo al cicloesano colla pubblicazione della seconda Nota [2], in cui si studiava il comportamento crioscopico di sostanze appartenenti a varie classi (derivati alogenati, alcoli, ossime, fenoli, chetoni, acidi carbossilici, amidi e anilidi, nitroderivati, ecc.), avendo messo in luce, che moltissime di queste classi dànno valori pel peso molecolare superiori al teorico, potevano far sorgere il dubbio, che non tutte le anomalie, rilevate nella prima Nota, fossero da ascriversi alla formazione di soluzione solida all'atto del congelamento.

Occcorreva quindi una dimostrazione diretta.

Siccome il metodo di analisi van Bijlert, che si usa per questo genere di studî, richiede che almeno una delle due sostanze (solvente e corpo sciolto) sia dosabile esattamente, così esso era applicabile solo nel caso del fenolo, piperidina, pirrolidina, cicloesanone, tiofene.

Per tutte queste sostanze (eccetto cicloesanone e pirrolidina), il procedimento di van Bijlert era già stato applicato quando esse venivano sciolte in benzolo [3]; però gli stessi metodi di dosaggio non poterono applicarsi nel caso nostro, perchè il cicloesano ha un potere solvente assai limitato alla sua temperatura di fusione, ed inoltre in esso una gran parte di sostanze vi hanno comportamento crioscopico anomalo.

Qui, per incominciare, esponiamo i risultati delle esperienze fatte con cicloesano e piperidina, riservandoci di pubblicare prossimamente quelli ottenuti con altre sostanze.

Facciamo però fin da ora osservare, che i risultati avuti (seguendo lo stesso metodo di analisi che verrà ora descritto) nel caso del cicloesano e pirrolidina, tornano in appoggio della formazione di soluzione solida fra le due sostanze.

---

prof. Bruni nella sua risposta: *Su alcune applicazioni della crioscopia, risposta al prof. E. Paternò*, Padova, 1909, pag. 18. E questo tanto più perchè a me pare che le sopraccitate osservazioni riguardino solo la forma con cui vennero dati i risultati, non già questi ultimi. Del resto le misure pubblicate nella presente Nota confermano pienamente le suppposizioni fatte fin dalla mia prima Nota sullo stesso argomento. L. MASCARELLI.

[1] *37*. II, 527 (1907).

[2] Mascarelli, Rend. R. Acc. Lincèi, *17*, II, 494 (1908).

[3] Garelli, Gazz. Ch. Ital., *26*, II, 107 (1896); Bruni, id., *28*, I, 249 (1898); id. id., I, 259; Beckmann, Zeit. f. phys. Ch., *22*, 609 (1897).

Comportamento crioscopico della piperidina in cicloesano. — Anzitutto ripetemmo le misure di peso molecolare in cicloesano di un nuovo campione di piperidina « Kahlbaum »: venne bollita su ossido di bario e distillata, raccogliendo la parte bollente a 106° 759 mm. I valori avuti confermano quelli già pubblicati nella prima Nota, anzi ora sono alquanto superiori a quelli.

Tutte le misure si fecero in corrente d'aria secca e priva di anidride carbonica: la piperidina si pesò in palline di vetro tarate.

Solvente: cicloesano $= C_6H_{12}$; p. solidif. 6°,2.

Corpo sciolto: piperidina $= C_5N_{11}N = 85$; p. eb. 106° a 759 mm.

Numero d'ordine	Concentrazione in grammi per 100 grammi di solvente	Abbassamento termometrico Δ	Peso molecolare trovato ($k = 200$)
1	2.043	0.41	996 5
2	4.179	0 90	928.8

Nella applicazione del metodo van Bijlert usammo come terza sostanza il p-bibromobenzolo, il quale ha comportamento normale nel cicloesano, come lo mostrano le seguenti misure:

Solvente: cicloesano.

Sciolto: p-bibromobenzolo $C_6H_4Br_2 = 236$; p. f. 90°; p. eb. 219°.

Numero d'ordine	Concentrazione in grammi per 100 grammi di solvente	Abbassamento termometrico Δ	Peso molecolare trovato ($k = 200$)
3	1.667	1.44	232
4	3 011	2.56	235
5	4.007	3.36	238

Inoltre ci accertammo che la piperidina, sciolta in cicloesano contenente una certa quantità di p-bibromobenzolo, avesse lo stesso comportamento che quando è sciolta in cicloesano puro. Ciò era necessario stabilire prima di applicare il metodo di van Bijlert alle sostanze in parola.

Numero d'ordine	Concentrazione in grammi per 100 grammi di solvente (*p*-bibromobenzolo)	Concentrazione in grammi per 100 grammi di solvente (piperidina)	Abbassamento termometrico Δ	Peso molecolare trovato ($k = 200$)
6	0.9714	—	0.88	221
7	2.174	—	1.84	236
8	—	1.767	0.38	930
9	—	2 732	0.60	910

Il processo operatorio seguìto nella analisi della fase solida separata coll'apparecchio van Bijlert, modificato da Garelli e Ferratini [1] era il seguente:

La massa cristallina, rimasta sulla reticella di platino dell'apparecchio, si faceva fondere col calore della mano, si raccoglieva in un pesafiltro tarato, che tosto si chiudeva con tappo smerigliato a perfetta tenuta e si ripesava. Così si conosceva il peso della massa cristallina separata. Di questo liquido si riempivano alcune pallottoline di vetro, esse pure tarate, che servivano per i singoli dosaggi. Questo modo di operare ci permise di ripetere le determinazioni su varie porzioni della stessa massa cristallina separata, in modo che i risultati, che qui riportiamo, rappresentano la media di questi dosamenti. La piperidina veniva dosata volumetricamente aggiungendo dapprima un eccesso di soluzione $\frac{N}{50}$ di acido solforico e, dopo aver scacciato a bagnomaria il cicloesano, rititolandone l'eccesso con acqua di barite $\frac{N}{50}$ (fenolftaleina).

Il p-bibromobenzolo si determinava dalla quantità di bromo, che veniva dosato col metodo alla calce. Questo era applicato però colla modificazione proposta da Benedikt e Zickes [2], per la presenza di sostanze facilmente volatili e contenenti piccole quantità di alogeno. In tal modo si poteva, conoscendo la quantità di piperidina e di p-bibromobenzolo, calcolare per differenza la quantità di cicloesano presente nella massa cristallina separata.

Con questo possedevamo tutti i dati necessarî per calcolare la composizione dei cristalli. Questo calcolo venne fatto seguendo il metodo già usato da Bruni in casi simili ed altra volta applicato da uno di noi [3] pel caso del cicloesanolo sciolto in fenolo.

Vogliamo far precedere alla esposizione dei risultati ottenuti le prove da noi eseguite per accertarci che il metodo di dosaggio seguìto rispondesse alla esattezza, che si richiede, perchè le conclusioni a cui si giunge siano attendibili.

Anzitutto compimmo una titolazione su di un campione di piperidina, che doveva servire per le ricerche, e questo per avere una conferma del grado di purezza della sostanza stessa: trovammo in un caso 99,85 %, nell'altro 100,1 %. Quindi preparammo la miscela:

cicloesano	gr.	4,4751
p-bibromobenzolo . . .	»	0,3302
piperidina	»	0,3092

(1) Gazz. Ch. Ital., *22*, II, 260 (1892).
(2) Ch. Ztg. *18*, 640 (1894).
(3) Mascarelli, Rendic. R. Acc. Lincei, *17*, I, 601 (1908).

ed in essa dosammo la piperidina e il p-bibromobenzolo:

	Trovato	Errore	Per cento
p-bibromobenzolo [1]	0,3311	+ 0,0009	100,26
piperidina	0,3088	— 0,0004	99,87

Avuta così la dimostrazione che il metodo in parola è sufficientemente sensibile per essere applicato al caso nostro, eseguimmo le esperienze seguenti:

ESPERIENZA I.

Si riferisce al punto *a* della curva II.

(Concentrazione 4,66 di piperidina per 100 gr. di miscela cicloesano e piperidina).

Composizione della soluzione iniziale:

cicloesano	gr.	24,7582
piperidina	"	1,2104
p-bibromobenzolo . . .	"	1,1758

Peso della massa cristallina separata " 7,4504

In questa trovammo:

piperidina	gr.	0,3181
p-bibromobenzolo . . .	"	0,0922

quindi:

Cicloesano	gr.	7,0401

Composizione dell'acqua madre:

cicloesano . . .	[24,7582 — 7,0401] =	gr.	17,7181
piperidina . . .	[1,2104 — 0,3181] =	"	0,8923
p-bibromobenzolo.	[1,1758 — 0,0922] =	"	1,0836

perciò:

cicloesano dell'acqua madre corrispondente

al p-bibromobenzolo trovato . . . . . gr. 1,5078

piperidina dell'acqua madre corrispondente

al p-bibromobenzolo trovato . . . . . " 0,0759

(1) Nella determinazione del bromo col metodo alla calce in tubo aperto potemmo accorgerci che la quantità di cianogeno, che si forma per la presenza di piperidina è trascurabile.

Quindi i cristalli hanno la composizione:

cicloesano	[7,0401 — 1,5078] =	gr.	5,5323
piperidina	[0,3181 — 0,0759] =	"	0,2422

Cioè, la soluzione solida contiene il 4,19 di piperidina per 100 gr. di miscela cicloesano-piperidina.

ESPERIENZA II.

Si riferisce al punto *b* della curva II.

(Concentrazione 11,00 di piperidina per 100 gr. di miscela cicloesano-piperidina).

Composizione della soluzione iniziale:

cicloesano	gr.	19,4338
piperidina	"	2,4176
p-bibromobenzolo . . .	"	0,9676

Peso della massa cristallina separata " 7,1502

In questa trovammo:

piperidina	gr.	0,6814
p-bibromobenzolo . . .	"	0,0101

quindi:

cicloesano	gr.	6,4586

Composizione dell'acqua madre:

cicloesano . . .	[19,4338 — 6,4586] =	gr.	12,9752
piperidina . . .	[2,4176 — 0,6814] =	"	1,7362
p-bibromobenzolo.	[0,9676 — 0,0101] =	"	0,9575

perciò:

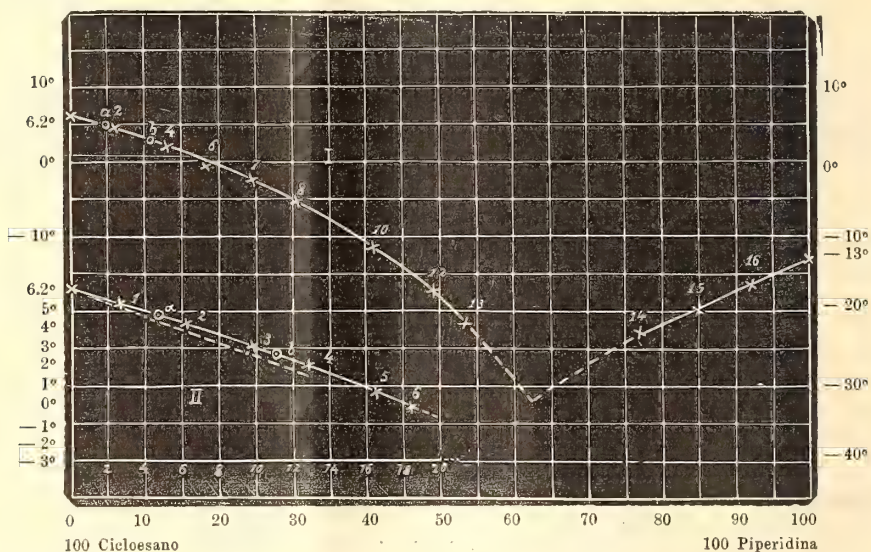
cicloesano dell'acqua madre corrispondente al p-bibromobenzolo trovato	gr.	0,1368
piperidina dell'acqua madre corrispondente al p-bibromobenzolo trovato	"	0,0183

Quindi i cristalli hanno la composizione:

cicloesano . . .	[6,4586 — 0,1368] =	gr.	6,3218
piperidina . . .	[0,6814 — 0,0183] =	"	0,6631

Cioè, la soluzione solida contiene il 9,49 di piperidina per 100 gr. di miscela cicloesano-piperidina.

Come si vede, in tutte queste esperienze il cicloesano venne calcolato indirettamente per differenza dalla quantità delle altre due sostanze: in esso quindi si accumulano gli errori di analisi.

Questa minore esattezza nella determinazione del cicloesano fa sì che, se pure si può concludere in modo sicuro della formazione di soluzione solida tra cicloesano e piperidina, non ci si può servire di questi dati per trarre conclusioni intorno all'andamento delle concentrazioni di queste soluzioni solide e specie dei coefficienti di ripartizione della piperidina fra le due fasi: solida e liquida.

Colle concentrazioni calcolate per la fase solida in ogni singola esperienza, noi intendiamo quindi di avere un semplice indizio sull'andamento della curva *a b*, II, coniugata a quella di congelamento.

Abbiamo poi ancora creduto conveniente di stabilire l'andamento completo della curva di congelamento nel sistema cicloesano-piperidina, perchè l'andamento suo (per quanto si poteva supporre dalle prime determinazioni fatte con miscele a basso percentuale di piperidina) pareva fosse non solo quello di una curva continua fra i punti di fusione dei due componenti, ma che quasi coincidesse colla retta che unisce detti punti. Però come si vede dalla figura [1] questo non è.

Da questi dati si ricava, che la curva di congelamento del sistema piperidina-cicloesano è costituita di due rami incontrantisi in un punto eutettico. Per estrapolazione grafica esso può considerarsi alla temperatura di circa — 33°: i componenti vi hanno la concentrazione: 62,5 piperidina; 37,5 cicloesano per 100 di miscela binaria.

[1] I dati numerici relativi verranno pubblicati in altro luogo.

Sul ramo compreso fra le concentrazioni 1-13 si separa una soluzione solida abbastanza concentrata di piperidina in cicloesano, come venne dimostrato dalla analisi della fase solida; sul ramo tra le concentrazioni 14-16 spettante alla piperidina, non facemmo ancora misure, perchè finora questa sostanza non venne ancora usata come solvente crioscopico e quindi non se ne conosce la costante di abbassamento molecolare. Però constatammo già in queste ricerche che il modo di comportarsi della piperidina nel congelare si presta a misure esatte, poichè, sebbene essa presenti un sopraraffreddamento notevole, tuttavia, appena interviene un germe, si rapprende in massa cristallina bianca, ed il termometro sale con rapidità, segnando nettamente il punto di solidificazione.

In questo modo abbiamo potuto stabilire, che il punto di solidificazione della piperidina da noi usata era — 13°, mentre finora i trattati indicavano — 17°.

Il comportamento della piperidina nel gelare, invita a studiarne le proprietà come solvente crioscopico.

Chimica. — *Soluzioni di metalli allo stato colloidale ottenute per azione dell'acqua distillata bollente.* Nota II di MARGHERITA TRAUBE MENGARINI e di A. SCALA, presentata dal Socio P. BLASERNA.

Nell'ultima Nota pubblicata sullo stesso argomento [1] dimostrammo che l'argento metallico ed il platino passavano in soluzione allo stato colloidale, nell'acqua distillata bollente.

In questa Nota riferiamo i risultati di alcune determinazioni quantitative, che confermano e chiariscono ciò che è stato esposto nella prima Nota.

Argento. — In una capsula di argento puro, di 10 cm. di diametro, con fondo piano e contenente trucioli d'argento per un centimetro circa di spessore, sono stati messi 200 cmc. di acqua distillata della maggior purezza possibile e si son fatti bollire sotto apposito imbuto fino a ridurli a 50 cmc. circa. L'acqua residua si faceva freddare nella stessa capsula di argento e si passava dipoi in una capsula di porcellana, che si teneva sotto campana di cristallo.

Questa operazione è stata ripetuta più o meno volte collo scopo di ottenere soluzioni di diversa concentrazione.

Finalmente i liquidi parziali, raccolti nella capsula di porcellana si facevano nuovamente concentrare nella capsula d'argento fino ad ottenere un volume di 50 o 75 cmc. circa.

[1] Rendic. Accad. Lincei, 1909.

L'argento nella soluzione è stato determinato, trattandone un certo volume di questa con alcune goccie di acido nitrico concentrato, riscaldando in bagno-maria per accelerare e completare la trasformazione dell'argento in nitrato e titolando con soluzione $^N/_{100}$ di solfocianato d'ammonio, servendo da indicatore l'allume di ferro.

Sono stati ottenuti i risultati che raccogliamo nella seguente tabella ove, per confronto, abbiamo messo anche una determinazione fatta in un preparato commerciale, ottenuto col metodo Bredig.

SOLUZIONE	N.° delle soluzioni parziali	Volume totale di acqua passata nella capsula — Cmc.	Volume della soluzione presa per la determinazione — Cmc.	Argento in 100 cmc. — Gr.
1ª	4	800	50	0,00108
2ª	5	1000	20	0,00243
3ª	6	1200	20	0,00356
4ª	10	2000	20	0,0162
Commerciale .	—	—	5	0,0140

Platino. — In una capsula di platino iridata, di 15 cm. di diametro, si facevano bollire 500 cmc. di acqua distillata sotto imbuto speciale, per evitare la caduta del pulviscolo od altro, e si facevano ridurre a 40 o 50 cmc. Questi si passavano in altra capsula di platino più piccola, ove si facevano ancora concentrare in bagnomaria, coperta pure da imbuto, ad una temperatura tra i 60° e 70°. Cotesta operazione è stata ripetuta 40 volte nello spazio di 15 giorni, ottenendo finalmente 60 cmc. di liquido, che era leggermente colorato in verdastro e che, osservato all'ultramicroscopio, ha mostrato tutte le caratteristiche di una soluzione colloidale piuttosto concentrata. Però, il colorito verdastro della soluzione e la proprietà di annerirsi con acido solfidrico ci han fatto giustamente sospettare che il metallo in soluzione colloidale fosse, in massima parte, rame, ed in minima parte platino.

Perciò 20 cmc. del liquido sono stati attaccati con acqua regia per trasformare i metalli in cloruri: il liquido acido è stato evaporato completamente ed il residuo è stato ripreso con poca acqua distillata alla quale era stata aggiunta qualche goccia di ammoniaca ed un po' di cloruro di ammonio. Questa soluzione è stata evaporata fino a secco in bagnomaria tra 40° e 50°, ed il residuo, che doveva contenere cloroplatinato di ammonio, nel caso che platino si fosse trovato nella soluzione, è stato cautamente riscaldato quasi al rosso, per decomporre il cloroplatino ed ottenere il platino metallico. Il residuo è stato poi trattato a caldo con acido nitrico puro diluito a metà con

acqua distillata, tante volte da esser certi che il rame fosse tutto passato nella soluzione, che volta a volta si filtrava per piccolofiltro di carta. Tanto nella capsula quanto nel filtro era visibile una esigua polvere nera, che trattata con acqua regia si sciolse, e la soluzione evaporata dette un piccolo residuo di colore giallo deciso. La soluzione di questo in poca acqua, non dava affatto la reazione del rame e trattata con qualche goccia di ammoniaca e con poco cloruro d'ammonio fu evaporata in bagnomaria a temperatura fra 40° e 50°. Il residuo colorato in giallo, fu lavato con alcool 80 % moltissime volte, ed i lavaggi filtrati per carta: il residuo passato sul filtro fu sciolto in acqua bollente e la soluzione evaporata fin presso ad 1 cmc. Il liquido così concentrato e colorato in giallo fu passato su di un vetrino portaoggetti ove fu fatto evaporare interamente a temperatura ordinaria. Osservato al microscopio ha mostrato ammassi cristallini gialli con forme però poco decise, ma che certamente dovevano appartenere al cloroplatinato di ammonio.

Nella soluzione nitrica è stato determinato il rame facendola evaporare in crogiuolo di porcellana, pesato, ed il residuo trasformato in ossido riscaldando quasi al rosso. È stato trovato:

Ossido di rame	gr.	0,0125 %
Rame	»	0,00996 »

Perciò si può affermare che il platino di cui è formata la capsula contiene rame e che questo era grandissima parte nella soluzione colloidale. Contuttociò, per meglio accertare che il platino passa in soluzione, abbiamo voluto ripetere la prova usando una capsula di platino di 8 cm. di diametro e non contenente rame.

Abbiamo cioè fatto bollire, nel modo detto di sopra, 4 litri di acqua distillata divisi in 40 porzioni e la soluzione concentrata l'abbiamo trattata con acqua regia per trasformare il platino in cloruro. Questo poi è stato trasformato in cloroplatinato d'ammonio, operando, per il resto, come è stato detto di sopra.

Al microscopio chiarissimi apparivano i cristalli ottaedrici di cloroplatinato d'ammonio, colorati nettamente in giallo.

Non vi ha dubbio adunque che il platino passi in soluzione nell'acqua allo stato colloidale, come fanno l'argento ed il rame; però con facilità molto minore dei due ultimi metalli, e forse di altri ancora, per cui è penoso ottenerne una quantità da potersi pesare senza grandi errori.

La stessa difficoltà di soluzione, del resto, si deve incontrare col metodo elettrico, perchè abbiamo avuto occasione di esaminare una soluzione di platino colloidale del commercio e vi abbiamo constatato il rame con sicurezza, senza potervi constatare il platino, che, in ogni modo, non possiamo escludere, data la piccola quantità di liquido a nostra disposizione.

L'acqua distillata dunque, ha un potere solvente non disprezzabile per i metalli, probabilmente per tutte le sostanze colle quali essa viene in contatto:

per la qual cosa non destano affatto meraviglia gli insuccessi ai quali siamo andati incontro all'inizio delle nostre esperienze, quando tentammo di ottenere soluzioni colloidali d'argento, usando recipienti di vetro o di quarzo. Difatti, una prima volta, riempimmo di trucioli di argento puro un tubo di vetro comune di 20 mm. di diametro, nel fondo del quale era saldato un altro tubo di vetro più sottile, e lo congiungemmo, per la parte superiore, con un refrigerante verticale e per la parte inferiore, con un matraccio di vetro di Jena, ove era stata messa dell'acqua distillata pura. Fu riscaldato il matraccio direttamente così da far bollire l'acqua dolcemente e da far investire dal vapore i trucioli di argento, i quali avrebbero ceduto all'acqua continuamente una porzione del metallo, che poi si sarebbe raccolto e concentrato nel matraccio sottostante. Ed in realtà, dopo alcune ore da che l'apparecchio era in funzione, constatammo l'argento nella soluzione, il quale poi, in seguito andò diminuendo fino a scomparire del tutto. La soluzione invece si era andata arricchendo di silicati solubili; per cui, trattata con acido cloridrico, lasciava separare una quantità considerevole di silice gelatinosa.

Una seconda volta, facemmo bollire acqua distillata a più riprese in una capsula di platino quasi piena di trucioli di argento e le acque parziali le facevamo concentrare in bagnomaria in capsula di quarzo. Sulle prime constatammo argento nella soluzione concentrata, il quale poi successivamente andò diminuendo fino a scomparire del tutto. Abbiamo supposto che l'argento si sia combinato colla silice, formando un silicato solubile; perchè, acidificando con acido nitrico i liquidi ottenuti nei recipienti stessi ove l'argento era scomparso, e riscaldando, non è stato possibile di riottenere traccia di argento in soluzione.

Tuttociò ci conduce anche alla constatazione della impossibilità forse assoluta di ottenere acqua distillata veramente pura, coi modi e coi mezzi usati fino ad ora. E ci permette anche di dubitare che la piccola conducibilità trovata da Kohlrausch sia dovuta, come egli dice, alla dissociazione dell'acqua nell'acqua, e non alle impurità in soluzione vera o colloidale. I colloidi, difatti, pare, in realtà che conducano come gli elettroliti e ciò risulta da osservazioni, ancora contestate, di alcuni sperimentatori, oltrechè da quelle che qui sotto esponiamo. Abbiamo fatto bollire, cioè, 200 cmc. di acqua distillata in tre capsule di materia diversa: porcellana, platino ed argento esenti di rame, fino a ridurli al volume di 100 cmc. usando tutte le precauzioni per evitare caduta di pulviscolo nell'acqua e per mantenere sempre identiche le condizioni sperimentali. Dell'acqua così concentrata abbiamo determinata la conducibilità ed abbiamo ottenuto i risultati seguenti:

Acqua distillata.	$\varkappa$	0,00000518
Capsula di platino	»	0,00001640
Capsula d'argento	»	0,00003630
Capsula di porcellana	»	0,00004180

I quali dimostrano chiaramente che la materia di cui è formata la capsula è variamente solubile nell'acqua e che la conducibilità, per i metalli almeno, sia dovuta ai colloidi. Poichè, rimanendo identiche le condizioni sperimentali, le cause disturbatrici dovevano rimanere identiche, o presso a poco, ed identiche dovevano rimanere le conducibilità, tenuto conto naturalmente dell'aumento di concentrazione degli elettroliti esistenti nell'acqua distillata allorchè da un volume si riduce per evaporazione a metà. Invece, la conducibilità va crescendo dal platino alla porcellana; ovvero dal metallo, che abbiamo visto meno solubile, allo smalto, che certo deve essere più solubile dei metalli, passando per l'argento già discretamente solubile. Ma su questa importante proprietà dei colloidi avremo occasione di tornare con altra Nota.

Ora dobbiamo accennare all'azione dell'acqua distillata e delle acque potabili sul piombo metallico, per mettere in evidenza un fatto che non si può spiegare colle supposizioni dominanti ed accettate.

È noto che immergendo nell'acqua distillata una lamina di piombo tersa si ha soluzione quasi immediata del metallo, e l'acqua diviene dapprima opalescente poi torbida e finalmente lascia depositare una materia bianca cristallina che cresce e diviene considerevole dopo 24 o 48 ore. Al contrario, se si immerge una lamina di piombo tersa in un'acqua potabile, che contenga carbonati terrosi, non si ha affatto soluzione di piombo, per quanto tempo passi dopo la immersione. Ciò si spiega supponendo che i carbonati acidi delle terre contraggano una combinazione insolubile col piombo, probabilmente un carbonato doppio delle terre e di piombo, il quale depositandosi sulla lamina, anche in velo sottilissimo, la protegge da ogni attacco ulteriore. E questa supposizione è confortata dal fatto che le sostanze protettive si esauriscono per immersione progressiva e continuata di lamine di piombo nella stessa acqua, arrivando in definitiva alla soluzione del piombo.

Abbiamo voluto accertare se in realtà tutte le acque, che non sciolgono il piombo, lasciano esaurire la loro proprietà protettiva nel modo detto dianzi, ed abbiamo scelto l'acqua della Mangiatorella, pochissimo mineralizzata e presumibilmente povera di sostanze protettive [1].

Abbiamo versato in un bicchiere 100 cmc. di acqua e vi abbiamo immerso una lamina di piombo di 2 cm. di larghezza e per 6 cm. di lunghezza. Dopo 24 ore, l'acqua era limpidissima e non conteneva affatto piombo in soluzione. Allora la lamina è stata detersa con carta vetrata dalla supposta patina protettiva, formatasi alla superficie, e nuovamente immersa nella stessa acqua, ove è stata lasciata per 24 ore ancora. Piombo non si è affatto disciolto e perciò questa operazione è stata oontinuata per 6 giorni, ma sempre collo stesso risultato. Solo nella parte emersa della lamina, per un millimetro sopra la superficie dell'acqua, è stata notata una linea biancastra

[1] L'acqua della Mangiatorella ha la seguente composizione (Gautier-Napoli):

dovuta evidentemente all'azione contemporanea del vapore d'acqua e dell'acido carbonico dell'aria e quindi alla formazione di carbonato di piombo insolubile.

Ora, se l'indifferenza dell'acqua della Mangiatorella sul piombo fosse unicamente dovuta all'azione di certi pochi elettroliti presenti, che vanno mano mano eliminandosi, era da prevedere che il piombo si sarebbe finalmente disciolto dopo la immersione di una superficie inferiore certo a 144 cm^2. Per la qual cosa dobbiamo ammettere che ad impedire la soluzione del piombo nelle acque potabili concorrono altri fattori ed altre circostanze ancora completamente ignote, che meritano di essere accuratamente studiate.

		In un litro			In un litro
Silice	gr.	0,020160	Bicarbonato di Na	gr.	0,005989
Solfato di Ba	»	0,000288	Bicarbonato di Fe	»	0,000448
Solfato di Ca	»	0,007879	Bicarbonato di Al	»	0,000622
Cloruro di Ca	»	0,003652	Anidride carbonica sciolta	»	0,003730
Cloruro di K	»	0,008972	Ossigeno	»	0,008900
Cloruro di Na	»	0,016683	Azoto	»	0,016188
Bicarbonato di Ca	»	0,003240			
Bicarbonato di Mg	»	0,005948	Residuo a 180°	gr.	0,69400

Mineralogia. — *Appunti di mineralogia sarda. Forme nuove o rare nella fosgenite di Monteponi.* Nota di Federico Millosevich, presentata dal Socio G. Strüver.

Debbo alla grande cortesia dell'ing. Erminio Ferraris una bella raccolta di campioni di fosgenite di Monteponi, che al presente trovasi depositata in questo Museo Mineralogico di Firenze.

Dopo gli esaurienti lavori di V. Goldschmidt [1] sulla fosgenite di Monteponi sembrava poco probabile che l'esame di questi nuovi campioni potesse offrire qualche novità: d'altra parte la grande esperienza, anche strettamente scientifica, dell'ing. Ferraris intorno ai giacimenti di Monteponi e il fatto di aver egli scelto, dietro mia preghiera, quei cristalli, ormai purtroppo assai rari, che presentano altre facce distinte oltre quelle della zona prismatica e della base, mi fecero accingere ad una accurata ispezione di essi in seguito alla quale posso comunicare qualche, benchè modesta, nuova conoscenza intorno alla forma cristallina di questo interessante minerale.

[1] Goldschmidt V., *Phosgenit von Monteponi*. Zeitschrift für Krystallographie, XXI, 1893, (321-328); Idem, *Phosgenit von Monteponi*. 2 Mittheilung., ibidem, XXIII, 1894, (139-148); Idem, *Ueber Krumme Flächen* (*Uebergangsflächen*). Mit. *Beobachtungen am Phosgenit*, ibidem, XXVI, 1896, (1-15).

Ed ecco senz'altro la descrizione dei pochi cristalli che presentano qualche novità:

Cristallo n. 1. — Dimensioni mm 12.5.5 circa. Limpido, incoloro con perfetta lucentezza adamantina. Presenta la combinazione delle seguenti forme:

c}001{ *b*}100{ *m*}110{ *u*}210{ *o*}201{ *ε*}102{ *x*}111{ *s*}211{.

La *ε*}102{ è forma nuova per la fosgenite. Essa ha facce sviluppate anzi predominanti ad ambedue l'estremità del cristallo. Tranne una faccia fortemente striata, e che ho scartata nelle misure, tutte le altre sono lucenti e perfette. Il simbolo (102) è accertato dalle seguenti misure:

001 : 102 =	(media di 6 misure)	28° 31′ ½	calcolato (*c* = 1,08758 Kokscharow)	28° 32′
102 : 012 =	(» 3 »)	39° 26′	» (» »)	39° 29′
102 : 111 =	(» 3 »)	40° 20′	» (» »)	40° 21′

L'abito del cristallo (fig. 1) è nettamente prismatico con maggior sviluppo del prisma }110{. È terminato ad ambedue l'estremità, ma il modo

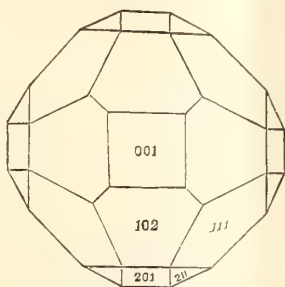



Fig. 1.

di presentarsi delle varie forme è diverso secondo che si consideri l'una o l'altra terminazione. Ad una, il cristallo si presenta come è effigiato nella fig. 1, cioè con pressochè uguale sviluppo e predominio della piramide nuova }102{ e della }111{, rimanendo di molto subordinate la }201{ e la }211{. All'altra terminazione invece, predomina assolutamente la }102{, passando in grado subordinato, oltrechè la }201{ e la }211{, anche la piramide di primo ordine e la base.

Cristallo n. 2. — Cristallo di dimensioni all'incirca come il precedente: meno limpido e di color bianco giallastro: con incipiente alterazione in cerussite sulla faccia basale soltanto. Altri cristalli che lo accompagnano nello stesso campione sono già, almeno superficialmente, trasformati in cerussite. Presenta la seguente combinazione:

c}001{ *b*}100{ *m*}110{ *u*}210{ *o*}201{ *x*}111{ *t*}552{ *s*}211{.

Abito del cristallo, prismatico con predominio di }110{. Terminato ad una estremità con maggior sviluppo della piramide }111{ e della base, quest'ultima scabra e poco lucente (fig. 2).

La forma *t* }552{ è nuova per Monteponi e assai rara per la fosgenite in genere. La trovo citata da Quenstedt [1], il quale non ne dà nè l'autore, nè la provenienza ed è riportata nell'*Index* di Goldschmidt [2]. Si presenta

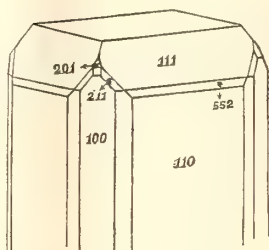



Fig. 2.

con quattro faccettine piccole, ma lucenti, e le seguenti misure permettono di accertarne il simbolo con sufficiente esattezza:

110 : 552 = (media di 4 misure) 14° 40′ calcolato 14° 35′.

Cristallo n. 3. — Dimensioni mm. 17.7.7 circa. Colore grigio nerastro, poco trasparente, con viva lucentezza. Per il colore ricorda molto parecchie varietà di anglesite del medesimo giacimento.

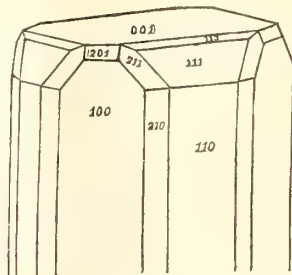



Fig. 3.

Combinazione osservata:

c }001{ *b* }100{ *m* }110{ *u* }210{ *o* }201{ *x* }111{ *y* }113{ *s* }211{.

Abito del cristallo prismatico secondo }110{ e }100{: base e piramide fondamentale predominanti all'estremità (fig. 3).

(1) Quenstedt F. A., *Handbuch der Mineralogie,* 1877 617.

(2) Goldschmidt V., *Index der Kristallformen der Mineralien.* II Band, 1890, 471.

La forma *y* }113{, la cui presenza nella fosgenite di Monteponi viene in tal modo accertata, è stata riconosciuta da Köchlin ([1]) nella fosgenite di nuova formazione sulle scorie antiche del Laurion. Goldschmidt ([2]) attribuisce dubitativamente un isolato riflesso a questa forma nel suo cristallo n. 18, ma non la riferisce fra quelle sicuramente osservate come facienti parte della combinazione di detto cristallo.

Il tratto di zona fra }111{ e }001{ presenta piuttosto che un unico tipico riflesso una serie di riflessi vicini fra loro i quali depongono per la presenza di una faccia curva o per meglio dire composta. Goldschmidt ([3]) ne ha osservate parecchie appunto in altri cristalli di Monteponi e le chiama *Krumme Flächen* (*Uebergangsflächen*). È interessante notare che la }113{ da me osservata, come la }114{ osservata da Goldschmidt anch'essa come faccia curva, si trovano nel medesimo tratto di zona, sono cioè le uniche piramidi di primo ordine più ottuse della fondamentale finora riscontrate nella fosgenite di Monteponi.

Il Goldschmidt, il cui cristallo n. 19 ha grande somiglianza con questo mio, tranne che in esso vi è la }114{ in luogo della }113{, è giunto con qualche incertezza in seguito alle sue misure ad assegnare il simbolo }114{ alla nuova forma da lui osservata. Nel mio cristallo invece, per quanto, come ho già detto, in corrispondenza della piramide di primo ordine ottusa si abbia piuttosto che un unico riflesso, una serie di riflessi, si può con assoluta certezza escludere per essa il simbolo }114{ ed è invece ammissibile con grande probabilità il simbolo }113{. Infatti corrispondentemente a ciascuna delle quattro facce, che furono misurate spicca fra gli altri riflessi, uno relativamente più perfetto e più luminoso degli altri; scegliendo per le misure questo riflesso si hanno i seguenti valori angolari:

$$
\begin{aligned}
001 : 113 &= 26^\circ\, 59' \\
001 : 1\bar{1}3 &= 27^\circ\, 35' \\
001 : \bar{1}\bar{1}3 &= 27^\circ\, 37' \\
001 : \bar{1}13 &= 27^\circ\, 27' \\
\text{valore teorico} &= 27^\circ\, 9'\, .
\end{aligned}
$$

Eseguendo delle misure secondo gli altri riflessi osservati si ottengono valori intermedî fra un minimo di 23° 8′ e un massimo di 29° 3′. Tali valori possono corrispondere a facce vicinali della }113{ che insieme con essa costituiscono la faccia curva o per meglio dire composta, a cui si può quindi attribuire in complesso il simbolo }113{. Resta escluso il simbolo }114{,

([1]) Köchlin R., *Ueber Phosgenit und ein neues Mineral von Laurion.* Ann. d. K. nat. hist. Hofmuseums, 1887, II, 185.

([2]) Loc. cit., 1894.

([3]) Loc. cit., 1896.

che invece si addice alla faccia consimile del cristallo n. 19 di Goldschmidt, perchè l'angolo teorico (001):(114) è di 21° 2'.

Cristallo n. 4 (fig. 4). — Questo cristallo anch'esso grigio-nerastro e poco trasparente, presenta la medesima combinazione e il medesimo abito del n. 3. Anche in esso fra la piramide }111{ e la base, si hanno faccette apparentemente perfette, ma che in realtà dànno invece di un unico riflesso, una serie di riflessi vicini. Anche qui le misure eseguite concludono per assegnare a tale faccia composta il simbolo }113{. Per di più, in questo cristallo facce di tal natura benchè meno sviluppate, si trovano fra }211{ e }001{, e }201{ e }001{.

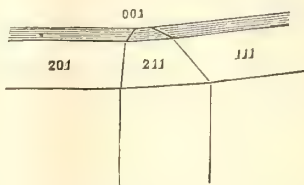



Fig. 4.

Le misure, scarse e poco soddisfacenti, che si possono eseguire su di esse facce, non permettono una definizione sicura delle medesime: dubitativamente si può ritenere che esse appartengano rispettivamente alle forme }203{ e }212{ e a vicinali di esse. La }203{ è già stata riconosciuta al Laurion (Köchlin) e a Monteponi (Goldschmidt). La }212{ è data dal Goldschmidt tra le forme nuove di Monteponi, che attendono conferma.

Geologia. — *Sul Cenomaniano dei dintorni di Troina, in provincia di Catania* (1). Nota di S. Scalia, presentata dal Corrispondente Giov. Di Stefano.

Nel 1882, G. Seguenza, nella sua importante monografia: *Studi geologici e paleontologici sul cretaceo medio dell'Italia meridionale* (Atti della R. Acc. dei Lincei, Mem. d. Cl. di Sc. Fis., Mat. e Nat., serie 3ª, vol. XII), indicava l'*Exogira oxyntas* Coq. e l'*Ex. flabellata* Lamk. delle vicinanze di Borgonuovo presso Troina: ciò che faceva supporre l'esistenza colà di qualche lembo del cretaceo superiore, non meglio identificato fino ad ora.

Alcuni anni addietro il mio egregio amico dott. S. Saitta regalava gentilmente al Museo di Geologia della R. Università di Catania, alcune ostracee cenomaniane dei dintorni di Troina, delle quali però non si conosceva con

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto di Geologia della R. Università di Catania.

esattezza la provenienza. Allo scopo di accertare se in quei luoghi esistesse qualche lembo di cretaceo in posto, oppure se le ostreidi cenomaniane fossero erratiche in terreni posteriori, come varî autori hanno affermato per diversi giacimenti fossiliferi della Sicilia e della Calabria meridionale [1], nel luglio del 1908 mi sono recato a Troina, nei cui dintorni ho potuto riconoscere definitivamente un piccolo lembo cenomaniano molto fossilifero e constatare che i fossili vi si trovano indubbiamente in posto e che i caratteri litologici del giacimento corrispondono perfettamente a quelli osservati da G. Seguenza nelle formazioni equivalenti del resto della Sicilia e della provincia di Reggio Calabria.

Com'è noto, la maggior parte dei terreni dei dintorni di Troina è costituita dalle marne e dalle argille scagliose del Flysch eo-miocenico, con frequenti intercalazioni di scisti bituminosi, di arenarie, di brecciole e di calcari nummulitici, da cui emergono delle isole di conglomerati e di arenarie verdicce o giallastre, ascritte all'eocene inferiore, su una delle quali è costruita Troina (1119 m.) [2].

Il terreno cenomaniano affiora a N-E di Troina, presso la cantoniera Serro-Croce (882 m.) e l'aja Portaro, da dove si restringe e si abbassa a nord, verso il fiume, mentre si estende a S-E al disotto della fattoria Fúrnari dove si trova per buon tratto allo scoperto lungo il vallone S. Antonio, fin presso la confluenza di questo con un altro valloncello che passa a S-E della fattoria Fúrnari.

Il cretaceo è cinto ed in gran parte coperto dalle marne e dalle argille scagliose, con straterelli di calcari marnosi azzurrastri, ed arenarie a fucoidi ed a *Palaeodyction* del Flysch eo-miocenico, che quivi forma una piccola vôlta anticlinale con movenze varie e nel cui nucleo l'erosione ha messo allo scoperto la formazione cenomaniana.

Come gli altri membri equivalenti del Palermitano [3], del Messinese e e del Reggiano, il cretaceo di Serro Croce è costituito in basso da marne ed

[1] E. Cortese, *Brevi cenni sulla geologia della parte N-E della Sicilia*, Boll. del R. Com. Geol. d'Italia, ser. 2ª, vol. III, pp. 187-189, Roma 1882; *Descrizione geologica della Calabria*, Mem. descr. della Carta geol. d'Italia, vol. IX, Roma, 1895; G. Di Stefano, *Il Cenomaniano di Brancaleone Calabro*, Boll. d. Nat. Italiano. anno XX, 1900; *Osservazioni sul sopracretaceo della Sicilia nord-orientale*, Rivista italiana di Paleontologia, anno VII, fasc. 3°, pp. 52-58, Bologna, 1901; *Fossili cretacei nel Bartoniano di Platì (Calabria)*, Atti della Soc. Ital. di Sc. Nat., vol. XLIII, fasc. 4°, Milano, 1905; C. F. Parona, *Trattato di Geologia*, pp. 551-552.

[2] L. Baldacci, *Descrizione geologica dell'Isola di Sicilia*, pp. 147-148; *Carta geologica dell'Isola di Sicilia nella scala di 1:100,000*, pubblicata per cura del R. Comit. Geol. d'Italia, foglio 261 (Bronte).

[3] S. Ciofalo, *Sul cretaceo medio di Caltavuturo*, Boll. d. Acc. Gioenia di Sc. Nat. in Catania, fasc. LXXXIII, 1904.

argille scagliose giallastre o grigie, con intercalazioni sempre più frequenti di letti di calcite fibrosa e di banchi calcareo-marnosi giallastri, grigi o bianchicci, che predominano in alto. Le marne e le argille scagliose cenomaniane sono del tutto identiche a quelle del Flysch eo-miocenico, dalle quali non potrebbero distinguersi senza la presenza in esse di numerosi fossili cretacei, di cui sono zeppi anche i calcari più o meno marnosi fra esse intercalati.

Fra queste intercalazioni calcaree meritano una speciale menzione i letti di calcite fibrosa, i cui numerosi frammenti lastriformi, sparsi irregolarmente sul suolo argilloso in tutti i lembi cenomaniani della Sicilia nord-orientale e della Calabria meridionale, richiamarono giustamente l'attenzione di G. Seguenza [1], il quale ne diede la seguente esatta descrizione che trascrivo integralmente, nulla avendo da aggiungervi o da modificare: « essi sono poco spessi, non oltrepassando i sei centimetri, di color bianco o bruniccio, in forma di lastre, con le due superficie pressocchè parallele ed appianate, ma di cui una si presenta pressocchè mammellonata, mentre l'altra irregolare e scabra è sparsa sovente di fossili e più comunemente dei frammenti di una pinna. Tutti questi caratteri insieme dimostrano che questi, come gli altri, sono frammenti di strati quantunque la loro struttura non sia compatta come in quelli. Difatti, essi offrono un vario grado di traslucidezza nelle piccole schegge, la loro struttura è cristallina, la frattura fibrosa o bacillare perpendicolarmente alle due superficie parallele, in modo che a prima giunta si crederebbe arragonite e probabilmente questa varietà di calcite è stata forse più volte ricordata come tale, ma studiando più accuratamente la struttura si riconosce che obliquamente alle due superficie parallele ed alle fibre stesse si manifestano più o meno distinte le faccette di clivaggio spatico, perlochè questi frammenti non possono rapportarsi all'arragonite, ma bisogna che si riferiscano alla calcite cristallina e quasi sempre su di una superficie vi aderiscono i fammenti di una pinna ».

Tali caratteri corrispondono perfettamente a quelli delle lastre di calcite fibrosa da me trovati nel cenomaniano di Serro Croce, dove, oltre ai numerosi pezzi sparsi sul suolo, si scorgono qua e là i loro strati in posto, alternanti con le marne e le argille scagliose, specialmente nei solchi scavati dalle acque piovane presso la scorciatoia che passa in vicinanza della casa cantoniera. Sopra una delle superficie di queste lastre di calcite fibrosa si trovano spesso numerosi avanzi di *Pinna* e di *Ensis* e più raramente dei gusci di echinidi più o meno deformati.

Altre intercalazioni di strati calcareo-marnosi, compatti, bianchicci o grigio-giallastri si trovano specialmente nella parte più alta del deposito; il loro spessore varia dai 20 ai 30 centimetri e solo di rado si presentano in

[1] G. Seguenza, *Studî geol. e paleont*, pag. 80.

banchi più spessi. I fossili si trovano di preferenza in tali strati che spesso sono zeppi di ostracee, le cui conchiglie di color bruno spiccano nettamente sul fondo chiaro o giallastro del calcare marnoso, dove vengono messe in rilievo dall'azione incessante degli agenti atmosferici, per cui finiscono con lo staccarsi dalla roccia, rimanendo perfettamente isolate e ripulite sul terreno argilloso dove si raccolgono a centinaia. Oltre alle numerose ostracee, alcuni strati calcareo-marnosi contengono dei gusci di echinidi e dei modelli interni di ocracee, ciprinidee, crassatellidee ecc., che, per il progressivo disfacimento della roccia che li contiene, rimangono anch'essi isolati sul suolo.

Tra i fossili che ho raccolto in questo nuovo giacimento cenomaniano ho potuto distinguere le seguenti forme:

Hemiaster aff. *africanus* Coquand.
" *gracilis* Seguenza.

Serpula aff. *filiformis* Sow. (Seguenza, *Studi geol. e paleont.*, pag. 187, *cum syn.*). Ho riferito a questa specie dei tubicini di serpula vermiformi, cilindrici, col diametro che varia da mezzo millimetro a poco meno di un millimetro, fissati sopra una valva di *Ostrea Syphax*, come quelli trovati da G. Seguenza a S. Giorgio (Reggio Calabria).

Arca Thevestensis Coquand. Questa specie del cenomaniano di Tenoukla (Algeria) e della regione sud degli altipiani della Tunisia, è assai comune negli altri depositi cenomaniani della Sicilia e della provincia di Reggio Calabria.

Arca diceras Seguenza.
" *trigona* Seguenza

Pinna aff. *fragmentaria* Seguenza (*Studi geol. e paleont.*, pag. 161, tav. XIV, fig. 6). Ho paragonato con questa specie che G. Seguenza fondò sopra frammenti assai incompleti, i numerosi avanzi di *Pinna* che trovansi spesso sopra una delle facce delle lastre di calcite fibrosa. Tali avanzi, benchè schiacciati e deformati, lasciano scorgere la forma lanceolata della conchiglia, le cui valve, angolari verso la regione apicale, sono leggermente convesse posteriormente. La superficie è ornata da costole radiali, separate da intervalli larghi il doppio, che svaniscono nella regione inferiore, ornata solo da linee e da pieghe trasversali arcuate, molto oblique verso il margine posteriore. Questa specie ha grandi affinità con altre specie cretacee: *P. Renauxiana* d'Orb., *P. cretacea* Schloth., *P. decussata* Goldf., ecc., le quali presentano la stessa forma ed una ornamentazione quasi uguale, caratterizzata da coste longitudinali e da pieghe trasversali più o meno oblique.

Ostrea (Exogira) conica Sow. (Peron, *Descript. des moll. fossil. des terrains crét. de la rég. sud des hauts-plateaux de la Tunisie*, 2e partie,

pag. 13, tav. XXIII, figg. 8-10, *cum syn.* Exploration scientifique de la Tunisie, Paris, 1890-91). Un esemplare fortemente carenato che corrisponde perfettamente a quelli della forma stretta del cenomaniano inferiore del Djebel Nouba (Tunisia).

Ostrea (Exogira) africana Lamk. sp. (Peron, *Descr. des moll. foss.* ecc., pag. 133, *cum syn.*). Questa specie (*O. cornu-arietis* Coq., *O. Auressensis* Coq.), frequente a Serro Croce, si trova associata alle specie precedenti in tutti i depositi cenomaniani della regione circummediterranea.

Ostrea (Exogira) Olisiponensis Sharpe sp. (Peron, *Descr. des moll. foss.* ecc., pag. 114, tav. XXIII, figg. 14-18, *cum syn.*). Questa specie, che secondo Peron comprende *O. Overwegi* Coq., *O. Oxyntas* Coq., *O. Coquandi* Julien, *O. Frigeri* Coq., e *O. digitata* Coq., è molto variabile e raggiunge dimensioni piuttosto ragguardevoli rispetto a quelle delle altre ostreidi cenomaniane; essa, con tutte le sue varietà, è una tra le più caratteristiche ostracee proprie della *facies* mediterranea del cenomaniano.

Ostrea (Exogira) flabellata Goldf. sp. Anche questa specie è assai variabile e associata alla specie precedente è largamente rappresentata a Serro Croce, come negli altri depositi cenomaniani della regione circummediterranea.

Ostrea (Alctryonia) Syphax Coq. I diversi esemplari di questa bella specie che si raccolgono a Serro Croce, appartengono a diversi stadî di sviluppo, ed i loro caratteri specifici corrispondono generalmente a quelli delle forme tipiche illustrate da Coquand e da Seguenza. Anche l'*O. Syphax*, benchè non così abbondante come le specie precedenti, è caratteristica del Cenomaniano della Sicilia, della Calabria meridionale, dell'Algeria e della Tunisia.

Ostrea (Gryphaea) vesiculosa Sow. sp. Questa specie è assai frequente a Serro Croce, come in molti giacimenti equivalenti della Sicilia, della provincia di Reggio Calabria, dell'Europa meridionale, dell'Algeria, della Tunisia, della Siria, della Palestina, ecc.

Nayadina Gaudryi Thomas et Peron (*Vulsella laeviuscula* Seguenza, *Studi geol. e paleont.*, pag 166, tav. XV, fig. 22*a*; *Nayadina Gaudryi* Peron., *Descr. des moll. foss.* ecc., pag. 200, tav. XXVI, figg. 4-15). Conchiglia ostreiforme, compressa, quasi equivalve, a contorno subtriangolare, con gli apici obliqui divergenti; margine anteriore corto e arcuato, margine palleale arcuato, margine posteriore allungato, dilatato, angoloso, subtroncato. Nei tratti dove la superficie della conchiglia è conservata, vi si osservano le strette lamelle concentriche perforate dai caratteristici forellini delle *Cliona*.

L'unico esemplare trovato a Serro Croce, benchè non perfettamente conservato, permette la identificazione di questa specie, alla quale appartiene anche la *Vulsella laeviuscula* Seg. del cenomaniano di Magliardo (provincia

di Messina), per la quale Peron notò gli intimi rapporti con la *N. Gaudryi* del cenomaniano della Tunisia.

Plicatula Fourneli Coquand.
Cyprina, cfr. *obliquissima* Seguenza.

Astarte amygdala Coq. (*Géol. et paleont. de Constantine*, pag. 196, tav. VIII, figg. 19-20). Ho riferito a questa specie il modello interno di una conchiglia piccola, inequilaterale, più larga che alta, rigonfia, col margine anteriore breve e subtroncato, margine posteriore obliquo, apici anteriori prosogiri. Questa forma si conosce del cenomaniano di Ténoukla (Algeria).

Astarte tenuicosta Seguenza (*Studi geol. e paleont.*, pag. 136, tav. VII, fig. 8). Un modello esterno di una valva destra alta 6 millimetri, rotta verso il lato anteriore, col margine posteriore allungato, angoloso. La superficie è ornata da tenui costole concentriche, lamellose, regolarmente spaziate. Seguenza stabilì questa specie sopra impronte esterne, simili a questa di Serro Croce, provenienti dai lembi cenomaniani di Caltavuturo, di Magliardo e di S. Giorgio.

Crassatella Baudeti Coq.
Cardita Delettrei Coq.
Cardium Pauli Coq.
Isocardia diceras Seguenza.

Ensis cretaceus Seguenza sp. (*Solen cretaceus* Seguenza, *Studi geol. e paleont.*, pag. 128, tav. VI, fig. 7). Ho riferito a questa specie, che Seguenza fondò sopra una impronta non completa, alcune valve che rivestono una lastra di calcite fibrosa e che hanno una forma molto allungata trasversalmente, stretta, leggermente arcuata, fortemente inequilaterale, con gli apici sub-terminali. Le valve sono poco convesse e la loro superficie è ornata da linee di accrescimento distinte, trasversali, arcuate.

Come si scorge chiaramente da questo elenco, i fossili che si raccolgono a Serro Croce sono identici a quelli del cenomaniano ad ostracee ed echinidi delle regioni circummediterranee e specialmente a quelli della regione sud della provincia di Costantina, degli altipiani della Tunisia e dei varî lembi cenomaniani della Sicilia e della Calabria meridionale, con i quali sono intimamente legati anche dalla perfetta somiglianza dei caratteri litologici, tanto che, come hanno osservato Coquand (*Sur la formation crétacée de Sicile*, Boll. de la Soc. Géol. de France, 1866) e Seguenza (*Studi geol. e paleont.*, pag. 99), comparando tra loro i fossili della Sicilia, della Calabria meridionale e dell'Africa settentrionale, riesce affatto impossibile distinguere gli esemplari che provengono dalle diverse località, talmente essi si rassomi-

gliano per il colore della conchiglia e per tutti i caratteri della roccia che vi aderisce o che forma il nucleo dei modelli interni.

Stabilita così l'età cenomaniana dei fossili di Serro Croce, vediamo ora se la costituzione litologica del giacimento dal quale essi provengono, perfettamente identica a quella di tutti gli altri lembi cenomaniani della Sicilia e della provincia di Reggio Calabria, possa giustificare l'affermazione che essi si trovino rimaneggiati nei sedimenti eocenici, come alcuni autori hanno preteso per i fossili di diverse località cenomaniane dell'Italia meridionale e della Sicilia nord-orientale [1].

Come fece osservare G. Seguenza, il nostro cenomaniano risulta sempre costituito da marne ed argille scagliose con intercalazioni di letti di calcite fibrosa, i cui frammenti lastriformi si trovano dappertutto sparsi abbondantemente sul suolo, e di strati calcarei o calcareo-marnosi, che predominano in alto. I fossili si trovano tanto nei calcari che nelle argille.

L'idea che essi si trovassero rimaneggiati nelle argille scagliose eoceniche dev'essere sorta dal fatto che tutte le argille scagliose venivano considerate indistintamente come appartenenti all'Eocene, benchè G. Seguenza avesse insistito più volte su questo punto, facendo osservare come « le argille scagliose nell'Italia meridionale non formano il materiale esclusivo di un sol periodo geologico, ma che invece esse si manifestano nel Cretaceo medio, nel Bartoniano, nel Liguriano, nel Tongriano e sin nel Langhiano » (*Studi geol. e paleont.*, pag. 95). Invero la somiglianza litologica tra le argille scagliose del cenomaniano, allora ascritto al cretaceo medio, e quelle terziarie, è così grande che riuscirebbe impossibile distinguerle senza la presenza nelle prime di numerosi fossili, specialmente ostracee, il cui stato di conservazione e l'aggruppamento delle specie, dappertutto uguale a quello del cenomaniano tipico dell'Africa settentrionale, si prestano male all'ipotesi di un rimaneggiamento.

Tra i caratteri che possono servire di guida per il riconoscimento delle argille scagliose del cenomaniano, non è da trascurarsi la presenza in esse di frequenti intercalazioni di strati di calcite fibrosa, i cui frammenti lastriformi con *Pinna*, *Ensis* ed *Hemiaster* sono sparsi abbondantemente sul suolo dei varî lembi cenomaniani finora noti nell'Italia meridionale.

Strati e lastre di calcite fibrosa, perfettamente identici a quelli del Cenomaniano, si trovano anche, ma con fossili diversi (*Halobia*, *Posidonomya*, *Trachyceras*, ecc.) fra le argille scagliose della formazione marnoso-calcareo-arenaceo-argillosa, con ricca fauna del San Cassiano-Raibl del gruppo del Monte Judica, che, come ho dimostrato in altro lavoro (*Il gruppo del M. Judica*, Boll. d. Soc. Geol. Ital., vol. XXVIII, fasc. II, 1909), rappresenta una *facies* di Flysch del Carnico, litologicamente identica a quella del Flysch eo-

[1] E. Cortese, *Brevi cenni sulla geologia della parte N-E della Sicilia*, loc. cit., pp. 187-189; *Descrizione geologica della Calabria*, loc. cit., p. 133; G. Di Stefano, *Memorie citate.*

miocenico, che si ripete nel Trias superiore dei monti di S. Stefano Quisquina, della base della Busambra e delle montagne del lato S-O del bacino di Palermo (G. G. Gemmellaro, *I Cefalopodi del Trias superiore della regione occidentale della Sicilia*, Palermo, 1904; G. Di Stefano, *I pretesi grandi fenomeni di carreggiamento in Sicilia*, I, pag. 262, Rend. d. R. Acc. dei Lincei, ser. 5ª, vol. XVI, fasc. 5°, Roma, 1907).

Questi fatti servono a confermare ancor più quello che già era noto, cioè che le argille scagliose dell'Italia meridionale, anzichè appartenere ad un solo periodo geologico, rappresentano piuttosto una *facies* litologica, che si ripete nel Trias superiore della Sicilia e nel Cretaceo superiore, nell'Eocene e nel Miocene della Sicilia e della Calabria meridionale.

Istologia vegetale. — *Osservazioni sull'accrescimento secondario del caule delle Monocotiledoni.* Nota del dott. Enrico Carano, presentata dal Socio R. Pirotta.

Su le cosidette formazioni secondarie del caule delle Monocotiledoni oggi possediamo numerose ricerche.

Una però delle questioni più importanti ad esse inerenti, quella cioè che riflette l'origine del meristema loro produttore, rimane ancora oggetto di controversie.

Tale meristema è primario o secondario? Dev'esso ascriversi al cilindro centrale o alla corteccia?

Ecco le domande a cui sono seguite risposte molto contradittorie. Pochi sono quelli che sostengono che il meristema sia di origine primaria. L'opinione predominante è che il meristema sia di origine secondaria e provenga precisamente dal periciclo, le cui cellule riacquisterebbero la capacità di dividersi. Altri, pur sostenendo che il meristema sia secondario, ammettono che esso provenga dalle cellule più profonde della corteccia, quelle cioè a contatto con la periferia del cilindro centrale.

Ponendo mente ai progressi oggi conseguiti dall'anatomia vegetale, così grande disparità di opinioni potrebbe arrecare una certa sorpresa, se non aggiungessimo subito che la questione di cui ci occupiamo è molto meno semplice di quel che appare a tutta prima.

Un fatto è ormai assodato ed è che il meristema in parola non ha da principio iniziali stabili, è cioè come si dice un *meristema a gradini* e quindi invade nuovi tessuti sul suo lato esterno mano mano che si differenzia internamente. Solo in seguito le iniziali diventano stabili ed allora esso si trasforma in *meristema ad iniziali.*

Desideroso di portare un contributo all'importante, per quanto controverso argomento, ho iniziato le mie ricerche su numerose specie di Gigliacee arborescenti.

In una Memoria, che presto vedrà la luce in un prossimo fascicolo degli Annali di Botanica del prof. Pirotta, sarà esposto in modo particolareggiato quel che ho osservato nel caule di *Yucca aloifolia.*

Qui riporterò soltanto i risultati a cui sono giunto per questa pianta.

Osservando il meristema produttore delle formazioni secondarie sia pure a pochi millimetri dall'apice vegetativo, non si riesce a scorgere in nessun modo se esso appartenga piuttosto alla corteccia che al cilindro centrale, non esistendo fra queste due regioni altro limite che il meristema medesimo, il quale del resto trapassa regolarmente dall'una nell'altra di esse. Un fleoterma in qualsiasi modo differenziato manca affatto.

Il meristema si può seguire fin presso l'apice; vero è però che ad un certo punto esso non si distingue più chiaramente dai tessuti contigui, essendo anche questi in uno stadio di attiva segmentazione.

Spingendosi fin presso l'apice il meristema è dunque di origine primaria.

Ma dev'esso ascriversi al cilindro centrale o alla corteccia? Come ho detto più sopra, ad una certa distanza dall'apice, dove i tessuti all'interno ed all'esterno del meristema sono pressochè differenziati, non è possibile risolvere la questione.

Sono ricorso allora allo studio dei tessuti meristematici dell'apice per tentare se mai lo sviluppo del cilindro centrale e della corteccia fosse in relazione con gli istogeni ammessi dall'Hanstein.

Ma mi sono subito accorto che una distinzione di istogeni non esiste, eccezione fatta per il dermatogeno, su la cui esistenza non cade alcun dubbio. Le sue cellule si dividono esclusivamente in senso perpendicolare alla superficie e differenziandosi non producono che l'epidermide. Al disotto del dermatogeno seguono delle serie regolari di cellule, in numero variabile, che potrebbero a prima vista interpretarsi come appartenenti al periblema.

Il passaggio però dalle serie regolari a quelle irregolari, che seguono verso il centro e che si ascrivono di solito al pleroma, è solo graduale, dimodochè è impossibile stabilire dove cessa il periblema e comincia il pleroma. D'altronde, studiando l'ulteriore differenziazione delle serie più regolari al disotto del dermatogeno, si scorge come in esse, allo stesso modo che nel pleroma, si formano i fasci vascolari.

Quindi per l'apice caulinare di *Yucca* i termini periblema e pleroma sono destituiti dell'alto significato morfologico loro attribuito dall'Hanstein e dai suoi seguaci.

Ho tentato anche per lo studio dei giovanissimi tessuti dell'apice e delle bozze fogliari di applicare i nuovi criteri ammessi dal Gravis [1], dal Bon-

[1] Gravis A., *Recherches anatomiques et physiologiques sur le Tradescantia virginica* L. Extrait du vol. LVII des Mémoires couronnés et Mémoires des savants étrangers, publiés par l'Acad. royale des Sciences etc. de Belgique, 1898.

nier ([1]) e dal Flot ([2]) ed ho con soddisfazione constatato che per alcuni riguardi le mie osservazioni concordavano con le idee di questi autori.

Così ad es. ho trovato che la prima differenziazione dei tessuti meristematici si effettua soltanto in corrispondenza della più giovane bozza fogliare, come anche in corrispondenza di essa si effettua la formazione dei primi fasci procambiali.

Ho notato altresì che fra i tessuti della foglia e delle gemme ascellari e quelli del caule vi è omologia perfetta, contrariamente a quanto ammette la teoria di Hanstein, che esclude dalla costituzione della foglia e della gemma la partecipazione del pleroma dell'apice produttore.

Ma la nuova teoria dei botanici francesi ammette anche che, con la prima differenziazione nei tessuti meristematici delle giovanissime foglioline, si rendono manifesti tre istogeni, dei quali uno per l'epidermide, il cosidetto *meristema epidermico*; l'altro per la corteccia, il *meristema corticale*; il terzo per il cilindro centrale, il *meristema vascolare*.

Ora, all'infuori del meristema epidermico che è molto evidente, la distinzione degli altri due istogeni non è affatto accennata, secondo me, nelle foglioline di *Yucca*. Ho eseguito all'uopo numerose serie di sezioni trasversali e longitudinali in apici di piante adulte e di piantine da poco germinate e non ho mai trovato la distinzione suddetta. Anzi le mie osservazioni mi hanno condotto a concludere che è impossibile fare differenza tra meristema vascolare e meristema corticale. Ho notato infatti che dei fasci possonsi formare anche per divisione dello cellule immediatamente al disotto del meristema epidermico, di quelle cellule cioè che dovrebbero appartenere al meristema corticale. La teoria dei francesi invece esclude che si possano formare dei fasci al di fuori del meristema vascolare.

Sempre allo scopo di stabilire l'appartenenza del meristema all'una o all'altra delle due regioni che si sogliono distinguere nella struttura primaria del caule, ho osservato se la differenziazione dei tessuti avvenisse nel caule di *Yucca* secondo la regola generale ammessa dal Mangin ([3]) per le Monocotiledoni, cioè centrifugamente per il cilindro centrale, e centripetamente per la corteccia. Ora ho notato che realmente la differenziazione s'inizia nel centro del caule per muovere verso la periferia. Per la corteccia però ho visto che

([1]) Bonnier G., *Sur la différenciation des tissus vasculaires de la feuille et de la tige.* Comptes-rendus Acad. Sc., Paris, T. CXXXI, 31 déc. 1900, pag. 1276.

([2]) Flot L., I. *Sur l'origine commune des tissus dans la feuille et dans la tige des Phanérogames.* Comptes-rendus Acad. Sc., T. CXXXI, 31 déc. 1900, pag. 1319; II. *Recherches sur la naissance de feuilles et sur l'origine foliaire de la tige.* Revue générale de Botanique, vol. 17-18-19, 1905-1907.

([3]) Mangin L., *Origine et insertion des racines adventives et modifications corrélatives de la tige chez les Monocotylédones.* Annales des Sc. Naturelles. - Bot., VI série, vol. XIV, 1882.

le cellule ultime a differenziarsi non sono le più interne bensì le più esterne, ciò che è in contraddizione con quanto sostiene il Mangin. E ad ogni modo neanche è possibile secondo la regola di quest'autore stabilire un limite netto fra cilindro centrale e corteccia.

Quel che si osserva di reale nell'apice vegetativo è che le cellule delle serie pericline si dividono ripetutamente mediante pareti parallele alla superficie, dimodochè il primitivo ordinamento a poco a poco scompare ed invece si rendono evidenti delle lunghe serie anticline che scorrono dalla periferia del caule verso il centro, in modo uguale a quelle descritte dallo Strasburger per il caule di *Washingtonia* (¹).

È impossibile in queste lunghe anticline indicare un qualsiasi limite che accenni alla distinzione di cilindro centrale e corteccia.

La differenziazione nell'enorme massa di tessuti meristematici così prodotti s'inizia verso il centro ed il meristema produttore dei primi fasci procambiali man mano che si differenzia internamente in nuovi fasci e parenchima interfasciale si sposta verso la periferia, utilizzando i tessuti meristematici situati sul suo lato esterno. Ad un certo momento però anche questi tessuti esterni raggiungono la loro differenziazione e non pertanto il meristema continua ad utilizzarne le cellule. Allora si capisce come il meristema. rinnovandosi a spese di elementi adulti che riacquistano la capacità di dividersi, diventa secondario. Cosicchè esso gradualmente da primario si trasforma in secondario; e nel medesimo modo passano da primarî a secondarî i tessuti da esso prodotti. Un fascio comune ad es. che nella sua estremità superiore è di origine primaria, è secondario nella sua estremità inferiore periferica, dove mette capo alle formazioni secondarie.

Concludendo ora sull'origine del meristema, è impossibile poter asserire che esso appartenga piuttosto al cilindro centrale che alla corteccia o viceversa, dappoichè differenza fra queste due regioni basata sullo sviluppo di esse dai tessuti meristematici dell'apice, come abbiamo visto, non esiste.

Il meristema continua ad invadere nuove cellule situate sul suo lato esterno, finchè una serie di tali cellule non acquista la capacità di dividersi indefinitamente; ed allora esso, assunte le sue iniziali stabili, non si sposta più, non solo ma diventa ad attività bilaterale, producendo anche sul suo lato esterno, centripetamente, dei nuovi tessuti di natura parenchimatica. Solo in questo stadio, e non prima, è possibile nel caule far distinzione di due regioni una all'interno del meristema ed a sviluppo centrifugo, l'altra all'esterno e risultante in parte di tessuto parenchimatico primario sfuggito all'invasione del meristema ed in parte di tessuto parenchimatico secondario a sviluppo centripeto.

(¹) Strasburger E., *Ueber die Verdickungsweise der Stämme von Palmen und Schraubenbäumen.* Jahrbücher für wissensch. Botanik, Bd. XLIII, 1906, pag. 584.

Chimica. — *Il cicloesano come solvente crioscopico. (Comportamento del cicloesanone sciolto in cicloesano).* Nota V di L. Mascarelli e I. Musatty, presentata dal Socio G. Ciamician.

Chimica. — *Il cicloesano come solvente crioscopico. (Sul comportamento crioscopico ed ebullioscopico dei chetoni sciolti in cicloesano).* Nota IV di L. Mascarelli e I. Musatty, presentata dal Socio G. Ciamician.

Chimica. — *Sulla esistenza di un glucoside nell'olivo.* Nota del dott. B. L. Vanzetti, presentata dal Socio G. Körner.

Chimica. — *Diffusione di elettroliti in soluzione acquosa.* Nota del dott. B. L. Vanzetti, presentata dal Socio G. Körner.

Chimica. — *Sull'origine e sulla funzione fisiologica dei pentosani nelle piante.* Nota di Ciro Ravenna e Edoardo Cereser, presentata dal Socio G. Ciamician.

Chimica-fisica. — *Modificazioni delle proprietà chimico-fisiche del siero di sangue riscaldato a 55°-60° c.* Nota del dott. G. Quagliariello, presentata dal Corrispondente F. Bottazzi.

Chimica-fisica. — *Ricerche chimico-fisiche sulla lente cristallina.* Nota del dott. G. Quagliariello, presentata dal Corrispondente F. Bottazzi.

Queste Note saranno pubblicate nel prossimo fascicolo.

E. M.

RENDICONTI — Agosto 1909.

INDICE

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

Comunicazioni pervenute all'Accademia sino al 15 agosto 1909.

MEMORIE E NOTE DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

(*) Questa Nota verrà pubblicata nel prossimo fascicolo.

E. Mancini *Segretario d'ufficio, responsabile.*

Abbonamento postale.

Pubblicazione bimensile. *Roma 5 settembre 1909.* N. 5.

ATTI

DELLA

REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCVI.

1909

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

Volume XVIII.° — Fascicolo 5°

Comunicazioni pervenute all'Accademia sino al 5 settembre 1909.

2° SEMESTRE.

ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1909

ESTRATTO DAL REGOLAMENTO INTERNO

PER LE PUBBLICAZIONI ACCADEMICHE

I.

Col 1892 si è iniziata la *Serie quinta* delle pubblicazioni della R. Accademia dei Lincei. Inoltre i *Rendiconti* della nuova serie formano una pubblicazione distinta per ciascuna delle due Classi. Per i *Rendiconti* della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali valgono le norme seguenti:

1. I *Rendiconti* della Classe di scienze fisiche matematiche e naturali si pubblicano regolarmente due volte al mese; essi contengono le Note ed i titoli delle Memorie presentate da Soci e estranei, nelle due sedute mensili dell'Accademia, nonchè il bollettino bibliografico.

Dodici fascicoli compongono un volume, due volumi formano un'annata.

2. Le Note presentate da Soci o Corrispondenti non possono oltrepassare le 12 pagine di stampa. Le Note di estranei presentate da Soci, che ne assumono la responsabilità, sono portate a 6 pagine.

3. L'Accademia dà per queste comunicazioni 75 estratti gratis ai Soci e Corrispondenti, e 50 agli estranei: qualora l'autore ne desideri un numero maggiore, il sovrappiù della spesa è posta a suo carico.

4. I *Rendiconti* non riproducono le discussioni verbali che si fanno nel seno dell'Accademia; tuttavia se i Soci, che vi hanno preso parte, desiderano ne sia fatta menzione, essi sono tenuti a consegnare al Segretario, seduta stante, una Nota per iscritto.

II.

1. Le Note che oltrepassino i limiti indicati al paragrafo precedente, e le Memorie propriamente dette, sono senz'altro inserite nei Volumi accademici se provengono da Soci o da Corrispondenti. Per le Memorie presentate da estranei, la Presidenza nomina una Commissione la quale esamina il lavoro e ne riferisce in una prossima tornata della Classe.

2. La relazione conclude con una delle seguenti risoluzioni. - *a*) Con una proposta di stampa della Memoria negli Atti dell'Accademia o in sunto o in esteso, senza pregiudizio dell' art. 26 dello Statuto. - *b*) Col desiderio di far conoscere taluni fatti o ragionamenti contenuti nella Memoria. - *c*) Con un ringraziamento all' autore. - *d*) Colla semplice proposta dell' invio della Memoria agli Archivi dell' Accademia.

3. Nei primi tre casi, previsti dall' art. precedente, la relazione è letta in seduta pubblica, nell' ultimo in seduta segreta.

4. A chi presenti una Memoria per esame è data ricevuta con lettera, nella quale si avverte che i manoscritti non vengono restituiti agli autori, fuorchè nel caso contemplato dall'art. 26 dello Statuto.

5. L'Accademia dà gratis 75 estratti agli autori di Memorie, se Soci o Corrispondenti, 50 se estranei. La spesa di un numero di copie in più che fosse richiesto, è messa a carico degli autori.

RENDICONTI

DELLE SEDUTE

DELLA REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

MEMORIE E NOTE

DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

Comunicazioni pervenute all'Accademia sino al 5 settembre 1909.

Chimica-fisica. — *Trasporto elettrico e scomposizione elettrolitica del cloroformio* (1). Nota del Corrispondente F. Bottazzi.

Si sa (2) già che l'olio di trementina, il solfuro di carbonio, ecc. sospesi in acqua migrano verso l'elettrodo positivo. Nella stessa direzione dovrebbe migrare il cloroformio sospeso in acqua, conforme alla regola di Cohen (3), avendo esso una costante di dielettricità pari a circa 5 (a 18° C), mentre quella dell'acqua è = 80 circa (4). Il cloroformio, che ha una costante di dielettricità = 5,02 dovrebbe dimostrarsi positivo rispetto allo zolfo, la cui costante di dielettricità è = 2-4; invece negli esperimenti di Cohen si dimostrò, unica eccezione alla sua legge, negativo (Winkelmann's Handb., IV, 967, 1903).

Dell'iodoformio Hardy (5) dice che, sottoposto in acqua all'azione d'un campo elettrico fortissimo (500 volta per centimetro), si sposta e subisce decomposizione.

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto di Fisiologia sperimentale della R. Università di Napoli.

(2) Winkelmann's Handb. d. Physik, (2e Aufl.), IV, 2: Elektrizit. u. Magnet., I, 949, 1905.

(3) Wied. Ann., LXIV, 217, 1898.

(4) Ved. Winkelmann's Handb. (2e Aufl.), IV, 1: Elektr. und Magn. I, 118 e segg., 1903. — Vedi anche: A. Müller, Allgem. Chemie der Kolloide. Leipzig, 1907, pag. 41.

(5) Hardy and Willcock, Proc. Roy. Soc., LXXII, 200, 1903. Cit. in Hardy, Journ. of Physiology, XXXIII, 257, 1905-6.

È noto che una quantità di sostanze anorganiche e organiche possono subire il processo di scomposizione (ossidazione all'anodo, riduzione al catodo, ecc.) elettrolitica, questa essendo più o meno intensa a seconda delle condizioni in cui si fa l'esperimento (1), e che avviene anche un'ossidazione elettrolitica immediata di molecole non ionizzate (2). La letteratura completa sulle ossidazioni e riduzioni elettrolitiche di sostanze organiche trovasi nelle monografie di K. Elbs (3), di W. Löb (4) e di F. B. Ahrens (5).

Per quanto riguarda il cloroformio, Förster (6) accenna al fatto che nell'elettrolisi di una soluzione di cloruro, alla quale siasi aggiunto dell'alcool o dell'acetone, si forma cloroformio, sebbene in piccolissima quantità; ma non parla di scomposizione elettrolitica del cloroformio. Nè altrove ho potuto trovare accenno a una tale scomposizione.

Ora io ho ripetutamente osservato che il cloroformio subisce una scomposizione elettrolitica in corrispondenza dell'anodo, con formazione di acido cloridrico.

Ecco com'erano fatti gli esperimenti:

Adoperavo la disposizione rappresentata nella fig. 2 della Nota pubblicata in questi Rendiconti (vol. VVIII, sez. 5ª, 1° sem., fasc. 10°, 16 maggio 1909, pag. 487) per ricerche di trasporto elettrico, e una corrente di 110 volta. Facevo un'emulsione di cloroformio (già sbattuto e lavato con acqua distillata parecchie volte), e la introducevo o in tutti e tre i recipienti, o solo nel recipiente II, mettendo in questo caso nei due recipienti estremi I e III, in cui pescano gli elettrodi di platino, acqua distillata.

Fatta passare la corrente per 24, 48 o più ore, prima esploravo la reazione dei tre liquidi, e poi cercavo di mettere in evidenza la presenza dei Cl^- acidificando leggermente i liquidi con HNO_3 e trattandoli con soluzione di $Ag\,NO_3$.

In tutti i casi ho osservato reazione acida più o meno forte del liquido in cui era immerso l'elettrodo positivo, e reazione del cloro col nitrato d'argento in questo stesso liquido. Gli altri due liquidi o non presentavano questa reazione o solo in grado minimo e trascurabile. È superfluo aggiungere che l'emulsione originale di cloroformio non aveva reazione acida nè diveniva nemmeno minimamente opalescente quando era saggiata, dopo acidificazione, con nitrato di argento.

(1) Ved. Fr. Foerster. Elektrochemie wässeriger Lösungen. Leipzig, 1905. Kap. 15. S. 444-494.

(2) L. c., pag, 491.

(3) K. Elbs. Uebungsbeispiele für die elektrolytische Darstellung chemischer Präparate. Halle, 1902.

(4) W. Loeb, Die Elektrochemie der organischen Verbindungen, 3e Aufl. Halle, 1905.

(5) F. B. Ahrens, Handbuch der Elektrochemie, 2e Aufl. Stuttgart, 1903.

(6) Loc. cit., pag. 443.

Generalmente la quantità di clorioni formatisi era maggiore quando l'emulsione era messa in tutti e tre i vasi, vale a dire quando sin dal principio il cloroformio veniva a contatto dell'elettrodo metallico.

Ma siccome la scomposizione del cloroformio avviene anche quando l'emulsione di esso viene messa nel vaso di mezzo, bisogna ammettere che il cloroformio migri verso il vaso I, presenta cioè trasporto anodico.

Il fatto da me osservato, cioè *la migrazione anodica del cloroformio sottoposto* (allo stato in parte di soluzione e in parte di emulsione) *all'azione di un forte campo elettrico, e la scomposizione elettrolitica di esso all'anodo con formazione di acido cloridrico*, m'interessa oltre che per sè stesso, anche perchè ne viene di conseguenza che, quando si usa il cloroformio per impedire la putrefazione di liquidi organici tenuti a dializzare per molto tempo, siccome il cloroformio è fortemente assorbito [1] dalle proteine e da altri colloidi, è necessario scacciarlo interamente da questi liquidi mediante il vuoto, prima di servirsene in ricerche di trasporto elettrico.

Meccanica. — *Sulle equazioni generali della dinamica.* Nota del prof. P. Burgatti, presentata dal Socio V. Cerruti.

In questa Nota si cercano le equazioni generali del moto d'un sistema qualunque olonomo o non-olonomo, sotto una forma tale da contenere, come caso particolare, le ordinarie equazioni di Lagrange e di Hamilton. Il problema non è nuovo; fu trattato già da varî autori: principalmente da Boltzmann [2] e da Hamel [3]. Ma il metodo qui seguìto, prendendo le mosse da una nuova enunciazione del problema, è più diretto dei precedenti, e presenta taluni vantaggi; non ultimo quello di eliminare ogni considerazione non strettamente connessa alla questione e ogni artifizio che nasconda la vera essenza analitica delle trasformazioni che si operano.

Per abbreviare i calcoli, cominciamo a considerare un sistema olonomo con vincoli indipendenti dal tempo; si vedrà poi quali sono le modificazioni da farsi nel caso più generale. Se

$$L_1 = 0\,, L_2 = 0\,, \ldots, L_k = 0\,. \tag{1}$$

sono le equazioni dei vincoli, le equazioni del moto, quali risultano dalla di-

[1] B. Moore and H. E. Roaf. Proceed. of the Roy. Soc., vol. 73, pag. 382, 1904; B, vol. 77, p. 86, 1905; Thomson Yates and Johnston Laboratories Report., vol. VI, parte 1ª, pag. 151, 1905.

[2] Wiener Ak. Sitzungberichte, 1902. V. anche Wittaker, *Analytical Dinamics*, § 30.

[3] *Die Lagrange-Eulerschen Gleichungen der Mechanik.* Zeitschrift f. Math. u. Phys. B. 50, 1904. In questa Memoria trovasi un'ampia bibliografia. Vedi anche Appell, *Les mouvements de roulement.* Scientia.

retta applicazione dei principî di D'Alembert e dei lavori virtuali, sono

$$(2) \qquad \begin{aligned} m_i \frac{d^2 x_i}{dt^2} &= X_i + \sum_j \lambda_j \frac{\partial L_j}{\partial x_i} \\ m_i \frac{d^2 y_i}{dt^2} &= Y_i + \sum_j \lambda_j \frac{\partial L_j}{\partial y_i} \qquad (i = 1, 2, \dots, n). \\ m_i \frac{d^2 z_i}{dt^2} &= Z_i + \sum_j \lambda_j \frac{\partial L_j}{\partial z_i} \end{aligned}$$

Proponiamoci di risolvere la questione seguente: Sostituire alle (1) e (2) un sistema di equazioni del primo ordine che non contengano più i moltiplicatori λ.

A tal fine aggiungiamo alle relazioni

$$(3) \qquad \sum_i \left(\frac{\partial L_j}{\partial x_i} x'_i + \frac{\partial L_j}{\partial y_i} y'_i + \frac{\partial L_j}{\partial z_i} z'_i \right) = \xi_j = 0 \qquad (j = 1, 2, \dots, k)$$

le seguenti:

$$(3') \qquad \sum_i (a_{ri} x'_i + b_{ri} y'_i + c_{ri} z'_i) = u_r, \qquad (r = k + 1, \dots, 3n)$$

ove le a_{ri}, b_{ri}, c_{ri} sono funzioni delle x, y, z, e le u_r certe $3n - k$ nuove variabili. La risoluzione delle (3) e (3') darà luogo a equazioni della forma

$$(4) \qquad x'_i = \sum_{s=k+1}^{3n} \alpha_{si} u_s \quad , \quad y'_i = \sum_s \beta_{si} u_s \quad , \quad z'_s = \sum_s \gamma_{si} u_s ;$$

perciò si avrà identicamente

$$(5) \qquad \begin{gathered} \sum_j (a_{ri} \alpha_{ri} + b_{ri} \beta_{ri} + c_{ri} \gamma_{ri}) = 1 \\ \sum_j (a_{ri} \alpha_{si} + b_{ri} \beta_{si} + c_{ri} \gamma_{si}) = 0 \quad (r \neq s) \\ \sum_j \left(\frac{\partial L_j}{\partial x_i} \alpha_{si} + \frac{\partial L_j}{\partial y_i} \beta_{si} + \frac{\partial L_j}{\partial z_i} \gamma_{si} \right) = 0 \\ \left(\begin{matrix} r, s = k + 1, \dots, 3n \\ j = 1, 2, \dots, k \end{matrix} \right). \end{gathered}$$

Si noti che, inversamente, i secondi membri delle (4) si ridurranno ai rispettivi primi membri quando alle u si sostituiscano i loro valori; ma non identicamente, bensì in virtù delle (3).

Ciò posto, moltiplicando le (2) ordinatamente per $\alpha_{ri}, \beta_{ri}, \gamma_{ri}$ e sommando si ottiene

$$\sum_i m_i \left(\alpha_{ri} \frac{dx'_i}{dt} + \beta_{ri} \frac{dy'_i}{dt} + \gamma_{ri} \frac{dz'_i}{dt}\right) =$$
$$= \sum_i (X_i \alpha_{ri} + Y_i \beta_{ri} + Z_i \gamma_{ri}) + \sum_j \lambda_j \sum_i \left(\frac{\partial L_j}{\partial x_i} \alpha_{ri} + \cdots\right).$$

Per la (5) l'ultima somma è nulla; talchè, posto

$$\sum_i (X_i \alpha_{ri} + Y_i \beta_{ri} + Z_i \gamma_{ri}) = U_r,$$

si ha

$$\sum_i m_i \left(\alpha_{ri} \frac{dx'_i}{dt} + \beta_{ri} \frac{dy'_i}{dt} + \gamma_{ri} \frac{dz'_i}{dt}\right) = U_r.$$

Ma

$$\alpha_{ri} = \frac{\partial x'_i}{\partial u_r} \quad \text{e analoghe;}$$

e

$$\alpha_{ri} \frac{dx'_i}{dt} = \frac{d}{dt}(\alpha_{ri} x'_i) - x'_i \frac{d\alpha_{ri}}{dt} \quad \text{e analoghe;}$$

per conseguenza, posto

$$2T = \sum_i m_i (x_i'^2 + y_i'^2 + z_i'^2),$$

si ottiene

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial T}{\partial u_r} - \sum_i m_i \left(x'_i \frac{d\alpha_{ri}}{dt} + y'_i \frac{d\beta_{ri}}{dt} + z'_i \frac{d\gamma_{ri}}{dt}\right) = U_r \tag{6}$$
$$(r = k + 1 \ldots 3n).$$

Ora, essendo T funzione delle u (quadratica, con coefficienti dipendenti dalle coordinate), e $m_i x'_i = \frac{\partial T}{\partial x'_i}$, si sarebbe tentati di scrivere

$$\frac{\partial T}{\partial x'_i} = \sum_s \frac{\partial T}{\partial u_s} \frac{\partial u_s}{\partial x'_i};$$

tanto più che l'uso di questa formula conduce a risultati giusti nel caso dei sistemi olonomi, e ne vedremo la ragione; ma è facile comprendere che per essere esatti bisogna scrivere

$$\frac{\partial T}{\partial x'_i} = \sum_{s=k+1}^{3n} \frac{\partial T}{\partial u_s} \frac{\partial u_s}{\partial x'_i} + \sum_{h=1}^{k} \frac{\partial T}{\partial \xi_h} \frac{\partial \xi_h}{\partial x'_i},$$

talchè abbiamo infine

$$(7)\qquad m_i x_i' = \sum_s \frac{\partial T}{\partial u_s} a_{si} + \sum_h \frac{\partial T}{\partial \xi_h} \frac{\partial L_h}{\partial x_i}.$$

Allora la somma che comparisce nella (6), e che indicheremo con S_r, diventa

$$(8)\qquad S_r = \sum_s \frac{\partial T}{\partial u_s} \sum_i \left(a_{si} \frac{d\alpha_{ri}}{dt} + b_{si} \frac{d\beta_{ri}}{dt} + c_{si} \frac{d\gamma_{ri}}{dt} \right) + $$
$$+ \sum_h \frac{\partial T}{\partial \xi_h} \sum_i \left(\frac{\partial L_h}{\partial x_i} \frac{d\alpha_{ri}}{dt} + \frac{\partial L_h}{\partial y_i} \frac{d\beta_{ri}}{dt} + \frac{\partial L_h}{\partial z_i} \frac{d\gamma_{ri}}{dt} \right),$$

tralasciando la limitazione degl' indici, che si troverà indicata una volta per sempre. Posto

$$S_r = M_r + N_r,$$

calcoleremo la prima parte M_r, il calcolo della seconda essendo identico.

A tal fine osserviamo che

$$\frac{d\alpha_{ri}}{dt} = \sum_{j=1}^{n} \left(\frac{\partial \alpha_{ri}}{\partial x_j} x_j' + \frac{\partial \alpha_{ri}}{\partial y_j} y_j' + \frac{\partial \alpha_{ri}}{\partial z_j} z_j' \right) \quad \text{(e analoghe)},$$

$$x_j' = \sum_{l=k+1}^{3n} \alpha_{lj} u_l \qquad \text{(e analoghe)};$$

perciò sostituendo e ordinando opportunamente si trova

$$M_r = \sum_s \frac{\partial T}{\partial u_s} \sum_l u_l \sum_j \sum_i \left\{ \alpha_{lj} \left(a_{si} \frac{\partial \alpha_{ri}}{\partial x_j} + b_{si} \frac{\partial \beta_{ri}}{\partial x_j} + c_{si} \frac{\partial \gamma_{ri}}{\partial x_j} \right) + \right.$$
$$\left. + \beta_{lj} \left(a_{si} \frac{\partial \alpha_{ri}}{\partial y_j} + \cdots \right) + \gamma_{lj} \left(a_{si} \frac{\partial \alpha_{ri}}{\partial z_j} + \cdots \right) \right\};$$

od anche, in virtù delle (5),

$$(9)\qquad M_r = - \sum_s \frac{\partial T}{\partial u_s} \sum_l u_l \sum_j \sum_i \left\{ \alpha_{lj} \left(a_{ri} \frac{\partial \alpha_{si}}{\partial x_j} + b_{ri} \frac{\partial \beta_{si}}{\partial x_j} + c_{ri} \frac{\partial \gamma_{si}}{\partial x_j} \right) + \right.$$
$$\left. + \beta_{lj} \left(\alpha_{ri} \frac{\partial a_{si}}{\partial y_j} + \cdots \right) + \gamma_{lj} \left(\alpha_{ri} \frac{\partial a_{si}}{\partial z_j} + \cdots \right) \right\}.$$

D'altra parte poniamo

$$P_r = \sum_i \left(\frac{\partial T}{\partial x_i} \alpha_{ri} + \frac{\partial T}{\partial y_i} \beta_{ri} + \frac{\partial T}{\partial z_i} \gamma_{ri} \right),$$

e calcoliamo quest'espressione. Si ha intanto

$$\frac{\partial T}{\partial x_i} = \sum_j \left(\frac{\partial T}{\partial x_j'} \frac{\partial x_j'}{\partial x_i} + \frac{\partial T}{\partial y_j'} \frac{\partial y_j'}{\partial x_i} + \frac{\partial T}{\partial z_j'} \frac{\partial z_j'}{\partial x_i} \right) \quad \text{(e analoghe)};$$

e in virtù delle (7),

$$\frac{\partial T}{\partial x_j} = \sum_s \frac{\partial T}{\partial u_s} \sum_j \left(a_{sj} \frac{\partial x'_j}{\partial x_i} + b_{sj} \frac{\partial y'_j}{\partial x_i} + c_{sj} \frac{\partial z'_j}{\partial x_i} \right) +$$

$$+ \sum_h \frac{\partial T}{\partial \xi_h} \sum_j \left(\frac{\partial L_h}{\partial x_j} \frac{\partial x'_j}{\partial x_i} + \frac{\partial L_h}{\partial y_j} \frac{\partial y'_j}{\partial x_i} + \frac{\partial L_h}{\partial z_j} \frac{\partial z'_j}{\partial x_i} \right);$$

quindi sostituendo in P_r, esso risulta la somma delle due parti seguenti:

$$T_r = \sum_s \frac{\partial T}{\partial u_s} \sum_i \Big\{ \alpha_{ri} \sum_j \left(a_{sj} \frac{\partial x'_j}{\partial x_i} + \cdots \right) +$$

$$+ \beta_{ri} \sum_j \left(a_{sj} \frac{\partial x'_j}{\partial y_i} + \cdots \right) + \gamma_{ri} \sum_j \left(a_{sj} \frac{\partial x'_j}{\partial z_i} + \cdots \right) \Big\}$$

$$\mathfrak{T}_r = \sum_h \frac{\partial T}{\partial \xi_h} \sum_i \Big\{ \alpha_{ri} \sum_j \left(\frac{\partial L_h}{\partial x_j} \frac{\partial x'_j}{\partial x_i} + \cdots \right) + \beta_{ri} \cdots$$

$$+ \cdots\cdots\cdots\cdots \Big\}.$$

Consideriamo la T_r; chè ciò che si dice per essa, vale anche per la $\mathfrak{T}_r$. Essendo

$$\frac{\partial x'_j}{\partial x_i} = \sum_l \frac{\partial \alpha_{lj}}{\partial x_i} u_l \text{ (e analoghe),}$$

si ha, sostituendo e ordinando opportunamente,

$$T_r = \sum_s \frac{\partial T}{\partial u_s} \sum_l u_l \sum_j \sum_i \Big\{ \alpha_{ri} \left(a_{sj} \frac{\partial \alpha_{lj}}{\partial x_i} + b_{sj} \frac{\partial \beta_{lj}}{\partial x_i} + c_{sj} \frac{\partial \gamma_{lj}}{\partial x_i} \right) +$$

$$+ \beta_{ri} \left(a_{sj} \frac{\partial \alpha_{lj}}{\partial y_i} + \cdots \right) + \gamma_{ri} \left(a_{sj} \frac{\partial \alpha_{lj}}{\partial z_i} + \cdots \right) \Big\};$$

od anche, in virtù delle (5),

$$(10) \quad T_r = - \sum_s \frac{\partial T}{\partial u_s} \sum_l u_l \sum_j \sum_i \Big\{ \alpha_{ri} \left(\alpha_{lj} \frac{\partial a_{sj}}{\partial x_i} + \beta_{lj} \frac{\partial b_{sj}}{\partial x_i} + \gamma_{lj} \frac{\partial c_{sj}}{\partial x_i} \right) +$$

$$+ \beta_{ri} \left(\alpha_{lj} \frac{\partial a_{sj}}{\partial y_i} + \cdots \right) + \gamma_{ri} \left(\alpha_{lj} \frac{\partial a_{sj}}{\partial z_i} + \cdots \right) \Big\}.$$

Se ora si pone per brevità

$$E^r_{sj} = \sum_i \Big\{ \alpha_{ri} \left(\frac{\partial a_{si}}{\partial x_j} - \frac{\partial a_{sj}}{\partial x_i} \right) + \beta_{ri} \left(\frac{\partial b_{si}}{\partial x_j} - \frac{\partial a_{sj}}{\partial y_i} \right) + \gamma_{ri} \left(\frac{\partial c_{si}}{\partial x_j} - \frac{\partial a_{sj}}{\partial z_i} \right) \Big\}$$

$$F^r_{sj} = \sum_i \Big\{ \alpha_{ri} \left(\frac{\partial a_{si}}{\partial y_j} - \frac{\partial b_{sj}}{\partial x_i} \right) + \beta_{ri} \left(\cdots\cdots \right) + \cdots\cdots \Big\}$$

$$G^r_{sj} = \sum_i \Big\{ \alpha_{ri} \left(\frac{\partial a_{si}}{\partial z_j} - \frac{\partial c_{si}}{\partial x_i} \right) + \cdots\cdots\cdots\cdots \Big\},$$

dalla sottrazione delle (9) e (10) si trae subito

$$(11) \qquad -\mathrm{M}_r + \mathrm{T}_r = \sum_s \frac{\partial \mathrm{T}}{\partial u_s} \sum_l u_l \sum_j (\alpha_{lj}\,\mathrm{E}^r_{sj} + \beta_{lj}\,\mathrm{F}^r_{sj} + \gamma_{lj}\,\mathrm{G}^r_{sj}) .$$

Dopo ciò si vede immediatamente che lo stesso calcolo applicato alle N_r e $\mathfrak{T}_r$ porta alla conclusione

$$\mathrm{N}_r - \mathfrak{T}_r = 0 ,$$

giacchè le E_{sj}, F_{sj}, G_{sj} corrispondenti sono nulle identicamente. Allora

$$\mathrm{S}_r = \mathrm{M}_r + \mathrm{N}_r = \mathrm{M}_r - \mathrm{T}_r + \mathrm{T}_r + \mathfrak{T}_r = \mathrm{M}_r - \mathrm{T}_r + \mathrm{P}_r ;$$

ossia per la (11)

$$\mathrm{S}_r = \mathrm{P}_r - \sum_s \frac{\partial \mathrm{T}}{\partial u_s} \sum_l u_l \sum_j (\alpha_{lj}\,\mathrm{E}^r_{sj} + \beta_{lj}\,\mathrm{F}^r_{sj} + \gamma_{lj}\,\mathrm{G}^r_{sj}) .$$

In seguito a ciò le equazioni (6) del moto diventano

$$(12) \qquad \frac{d}{dt}\left(\frac{\partial \mathrm{T}}{\partial u_r}\right) - \mathrm{P}_r = \mathrm{U}_r - \sum_s \frac{\partial \mathrm{T}}{\partial u_s} \sum_l u_l \sum_j (\alpha_{lj}\,\mathrm{E}^r_{sj} + \beta_{lj}\,\mathrm{F}^r_{sj} + \gamma_{lj}\,\mathrm{G}^r_{sj})$$
$$(r = k+1 , \ldots , 3n) .$$

Queste equazioni insieme colle seguenti

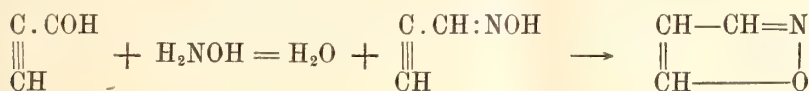
$$(12') \qquad \frac{dx_i}{dt} = \sum_s \alpha_{si}\, u_s \quad , \quad \frac{dy_i}{dt} = \sum_s \beta_{si}\, u_s \quad , \quad \frac{dz_i}{dt} = \sum_s \gamma_{si}\, u_s$$
$$(i = 1 , 2 , \ldots , n) ,$$

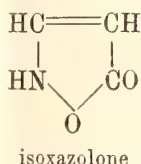
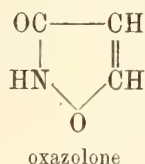
formano un sistema di $6n - k$ *equazioni del prim'ordine* tra le $6n - k$ funzioni $x_i\, y_i\, z_i\ (i = 1 , 2 , \ldots , n)$ e $u_s (s = k + 1 , \ldots , 3n)$; sistema che si riduce in sostanza a $2(3n - k)$ equazioni differenziali, perchè ammette evidentemente gl' integrali (o meglio le relazioni invarianti) $\mathrm{L}_1 = 0 , \mathrm{L}_2 = 0 , \ldots , \mathrm{L}_k = 0$. Il problema proposto è risoluto nel modo più generale. In altra Nota mostrerò che le (12) e (12'), convenientemente interpretate, valgono anche per i sistemi non olonomi.

Chimica. — *Sull'addizione dell'idrossilammina a derivati acetilenici* (1). Nota preliminare di E. Oliveri-Mandalà, presentata dal Corrispondente A. Peratoner.

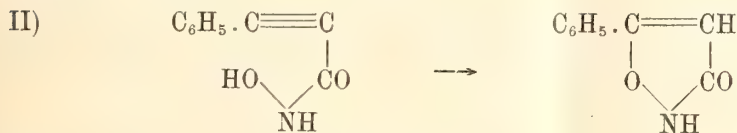
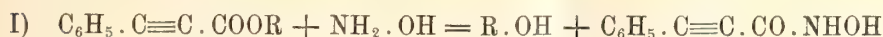
L'azione dell'idrossilammina sopra sostanze contenenti il triplo legame fra carbonio e carbonio è stata fin'ora poco studiata.

Dall'aldeide propiolica Claisen (2) per azione dell'idrossilammina ottenne l'*isoxazolo*, e ciò per la facilità, con la quale i legami acetilenici tendono a dare composti a legami più semplici; per cui invece della corrispondente ossima, si formò il composto eterociclico:

$$\begin{array}{l} C.COH \\ ||| \\ CH \end{array} + H_2NOH = H_2O + \begin{array}{l} C.CH{:}NOH \\ ||| \\ CH \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} CH{-}CH{=}N \\ \| \qquad\quad | \\ CH{-\!\!-\!\!-}O \end{array}$$

Ruhemann poi insieme con Cunnington e Stopleton (3), nei suoi studî sull'azione delle basi sopra gli acidi della serie acetilenica, ottenne, nella reazione fra idrossilammina ed etere fenil-propiolico in soluzione neutra, un 5-fenil-3-oxazolone, che può considerarsi derivato da un nucleo *3-oxazolonico*, ancora non conosciuto. Questo differisce dall'isoxazolone ottenuto e studiato da Claisen (4) per la posizione del carbonile rispetto all'ossigeno:

$$\begin{array}{c} OC{-\!\!-}CH \\ | \qquad \| \\ HN \diagdown \diagup CH \\ O \\ \text{oxazolone} \end{array} \qquad\qquad \begin{array}{c} HC{=\!=}CH \\ | \qquad | \\ HN \diagdown \diagup CO \\ O \\ \text{isoxazolone} \end{array}$$

La reazione secondo i citati Autori deve interpretarsi ammettendo la preliminare formazione di un acido idrossammico, poi migrazione dell'idrogeno ossimidico e contemporanea chiusura di un anello eterociclico:

I) $C_6H_5.C{\equiv}C.COOR + NH_2.OH = R.OH + C_6H_5.C{\equiv}C.CO.NHOH$

II) $$\begin{array}{c} C_6H_5.C{\equiv\!\equiv}C \\ \qquad\quad | \\ HO \diagdown \diagup CO \\ NH \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} C_6H_5.C{=\!=}CH \\ | \qquad | \\ O \diagdown \diagup CO \\ NH \end{array}$$

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto Chimico della R. Università di Palermo.

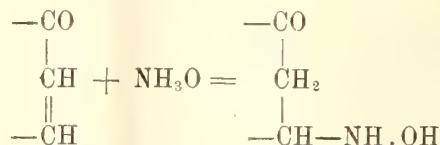
(2) Berichte *31*, 1082 (1896); *36*, 3644 (1903).

(3) Journ. of the Chem. Soc. *75*, 957 (1892); *77*, 239 (1900).

(4) Berichte *24*, 148 (1891).

In entrambe queste esperienze, eseguite cioè tanto con l'aldeide propiolica quanto con l'etere fenil-propiolico, l'idrossilammina, invece di addizionarsi ai tripli legami, ha reagito nel suo modo caratteristico sul gruppo carbonilico o su quello carbossietilico, formando l'ossima da un canto e l'acido idrossammico dall'altro. Epperò riusciva tanto più interessante di esaminare il comportamento dell'idrossilammina di fronte ad altri derivati acetilenici (eteri), variando le condizioni di esperienza, operando ora in soluzione alcalina, ora neutra o acida, condizioni che influenzano notevolmente il risultato della reazione.

Invero sembrava anche possibile di ottenere l'addizione della base al legame multiplo, dopochè i bei lavori di Harries ed allievi avevano già dimostrato che i chetoni non saturi derivati dall'etilene, in opportune condizioni di esperienza, non reagiscono con l'idrossilammina fornendo chetossime, ma la addizionano bensì direttamente al posto del doppio legame con formazione di *idrossil-chetoni*:

$$\begin{array}{l} -CO \\ \;| \\ \;CH \\ \;\| \\ -CH \end{array} + NH_3O = \begin{array}{l} -CO \\ \;| \\ \;CH_2 \\ \;| \\ -CH-NH.OH \end{array}$$

Senza intrattenermi per ora sulle varie previsioni che teoreticamente si possono fare pei casi da me presi in esame, mi preme intanto di comunicare in questa Nota preliminare il primo risultato ottenuto, dal quale si deve dedurre che l'addizione dell'idrossilammina ad atomi di carbonio uniti da triplo legame può effettivamente aver luogo.

Dall'azione di questa base sull'*etere tetrolico* in soluzione alcoolica lievemente alcalina per idrato sodico, io ho ottenuto come unico prodotto di reazione isolabile, un metil-isoxazolone che si è mostrato identico a quello che Hantzsch [1] ebbe per azione dell'idrossilammina in soluzione alcalina sull'etere acetacetico. La soluzione alcoolica è stata riscaldata per qualche ora a b. m., ed indi si è lasciato il tutto in riposo per due giorni. Per evaporazione dell'alcool rimase un liquido giallo che fu sciolto in acqua ed estratto con etere. Questo asportò, mescolato con un po' di etere tetrolico inalterato, il prodotto della reazione, il quale si purificò nel miglior modo facendone il sale di argento.

La reazione con somma probabilità sarà avvenuta analogamente a quella descritta da Hantzsch con formazione intermedia dell'ossima dell'etere ace-

[1] Berichte *24*, 496 (1891).

tacetico e susseguente eliminazione di alcool:

$$\begin{array}{c} COOR \\ | \\ CH_2 \\ | \\ H_3C—CO \end{array} + H_2NOH = \begin{array}{c} COOR \\ | \\ CH_2 \\ | \\ H_3C—C{=}NOH \end{array} \xrightarrow{-\ ROH} \begin{array}{l} OC——O \\ \ \ | \qquad | \\ H_2C \quad\ | \\ \ \ | \qquad | \\ H_3C—C{=\!=}N \end{array} \quad (^1)$$

$$\begin{array}{c} COOR \\ | \\ C \\ ||| \\ H_3C—C \end{array} + H_2NOH = \begin{array}{c} COOR \\ | \\ CH_2 \\ | \\ H_3C—C{=}NOH \end{array} \xrightarrow{-\ ROH} \begin{array}{l} OC——O \\ \ \ | \qquad | \\ H_2C \quad\ | \\ \ \ | \qquad | \\ H_3C—C{=\!=}N \end{array}$$

Ed infatti è alla instabilità di questa ossima, che facilmente per eliminazione di alcool tende a formare il nucleo dell'isoxazolo, che si deve ascrivere la difficoltà di ottenerla. R. Schiff [2] solamente con un artificio (facendo agire cloridrato di idrossilammina e anilina sull'etere acetacetico) preparò questa ossima, la quale in ogni caso si mostrò facilmente trasformabile nel γ. metil-isoxazolone.

È degno di nota il fatto che l'addizione dell'idrossilammina agli atomi di carbonio uniti da triplo legame è avvenuta nello stesso modo, nel quale ne ha luogo l'addizione ai tripli legami fra carbonio e azoto.

[1] Uhlenhuth (Ann. der Chemie *296*, pag. 37, 1897) per il fatto che il sale di argento del metil-isoxazolone di Hantzsch con ioduri alcoolici fornisce derivati in cui l'alchile è attaccato all'azoto, conchiude che la sostanza deve contenere il gruppo immidico e che nella reazione di Hantzsch l'etere acetacetico ha dovuto reagire nella forma enolica

$$\begin{array}{l} C_6H_5.COH \\ \quad \| \\ \quad CH.COOR \end{array} + \begin{array}{c} NH_2 \\ | \\ OH \end{array} = \begin{array}{l} C_6H_5.C—NH \\ \qquad \| \qquad >O \\ \qquad HC—CO \end{array} + H_2O + R.OH\,.$$

A mio avviso, il fatto che l'isoxazolone di Hantzsch fornisce derivati alchilici all'azoto, non può senz'altro autorizzare ad ammettere che la reazione sia andata secondo Uhlenhuth, giacchè è noto dalle ricerche di Raube (B. 30, 1614, 1897) che gli isoxazoloni possono dare due serie di eteri isomeri: uno all'azoto e l'altro all'ossigeno e che perciò, per il nucleo in questione, possono egualmente prendersi in considerazione le formule tautomere seguenti:

$$\begin{array}{c} HC——CH \\ \| \qquad \| \\ OH.C \diagdown \diagup N \\ O \end{array} \qquad\qquad \begin{array}{c} HC——CH \\ | \qquad | \\ OC \diagdown \diagup NH \\ O \end{array}$$

eterificabili in vario modo, le quali sarebbero entrambe forme enoliche di quella fondamentale non eterificabile, cheto-metilenica.

[2] Berichte *28*, 2731 (1895).

Infatti è noto che le amidossime si formano, con un meccanismo analogo, per azione dell'idrossilammina sui nitrili

$$\begin{matrix} RC \\ ||| \\ N \end{matrix} + \begin{matrix} NOH \\ || \\ H_2 \end{matrix} = \begin{matrix} R.C{=}NOH \\ | \\ NH_2 \end{matrix}$$

$$\begin{matrix} RC \\ ||| \\ RC \end{matrix} + \begin{matrix} NOH \\ || \\ H_2 \end{matrix} = \begin{matrix} R.C{=}NOH \\ | \\ R.CH_2 \end{matrix}$$

reazione che conferma ancora una volta l'analogia di comportamento fra gli aggruppamenti

$$\begin{matrix} —C \\ ||| \\ —C \end{matrix} \qquad \begin{matrix} —C \\ ||| \\ N \end{matrix}$$

messa in rilievo la prima volta da Hantzsch e Werner nella stereochimica dei composti dell'azoto trivalente, e da Peratoner e allievi [1] nelle condensazioni dei diazo-idrocarburi grassi con i derivati del cianogeno.

Chimica. — *Racemi parziali nei derivati della santonina* [2]. Nota di M. Levi-Malvano e A. Mannino, presentata dal Socio E. Paternò.

A. Ladenburg [3], in una Memoria pubblicata alcuni mesi or sono e riassuntiva dei suoi lavori sui racemi parziali, dice che questo nome è stato proposto da E. Fischer per indicare composti di addizione ancora otticamente attivi, perchè il potere rotatorio dei loro atomi di carbonio asimmetrico è di valore diverso, e quindi solo parzialmente compensato.

Tale avrebbe dovuto essere un composto di acido d-mannonico e d-gluconico e uno di acido l-mannonico e d-gluconico che il Fischer però non riuscì ad ottenere.

I racemi parziali, studiati dal Ladenburg, sono invece sali di acidi organici, p. es. r-pirotartrato di stricnina. A questo proposito il Ladenburg dice che importa insistere sul fatto che i racemi parziali del Fischer non sono mai stati ottenuti, e che quand'anche fossero stati ottenuti non avrebbero avuto che scarsa importanza di fronte ai sali parzialmente racemici.

[1] Gazzetta *38*, 76 (1908) e seg.

[2] Lavoro eseguito nell'Istituto Chimico-Farmaceutico della R. Università di Roma.

[3] Lieb. Ann., 364. pag. 227, 1909.

Ci sia lecito rilevare anzitutto un errore di fatto in cui è incorso il Ladenburg: fin dal 1899 A. Andreocci [1] ottenne un racemo parziale e attivo per cristallizzazione dall'alcool della miscela dell'acetildesmotroposantonina e dell'acetil-levodesmotroposantonina. Questo racemo fu studiato cristallograficamente da A. Millosevich, il quale trovò che differisce dai suoi componenti e mostra emiedria emimorfa.

L'anno scorso noi ne stabilimmo i limiti di esistenza, tracciando il diagramma di fusione delle miscele dei suoi componenti puri e in soluzione nella naftalina [2].

L'importanza di tali racemi parziali deriva dalla loro possibile esistenza stabilita dai fatti suaccennati, e di cui occorre tener conto nello studio di una serie di stereoisomeri per non accettare senz'altro un composto attivo, il quale può essere un racemo parziale, per un individuo semplice.

Il Fischer [3] dall'esperienze succitate concluse: « Quantunque i risultati negativi non siano completamente probatorî, però le osservazioni fatte dimostrano in ogni modo che non c'è una grande tendenza alla formazione di racemi parziali ».

Noi allo scopo di esaminare l'estendersi del fenomeno nella serie dei derivati della santonina, abbiamo studiato i seguenti casi con lo stesso metodo adoperato nel nostro precedente lavoro, cioè stabilendo i punti eutectici di sistemi ternarii formati dai due componenti attivi e da un solvente:

1. Acetil-desmotroposantonina e acetil-isodesmotroposantonina in soluzione nella naftalina.

2. Acido desmotroposantonoso e acido isodesmotroposantonoso in soluzione nell'acetanilide e in soluzione in acido acetico.

3. Acido desmotroposantonoso e acido levodesmotroposantonoso negli stessi solventi.

4. Riferiamo qui anche i risultati ottenuti nello studio dell'acido santonoso racemico vero che non avevamo riferito nella Memoria precedente.

Acetil-desmotroposantonina e acetil-isodesmotroposantonina.

Il metodo proposto dal Bruni per diagnosticare l'esistenza di un composto racemico, esaminando i punti di fusione delle soluzioni eutectiche dei suoi componenti in una terza sostanza si può applicare in pratica in diversi modi e più o meno completamente.

Adriani e Smitz applicarono questo metodo osservando i punti di fusione di miscele dei due componenti in proporzioni diverse e di una terza sostanza fino ad ottenere una serie di punti eutectici riuniti da una curva. Già lo

[1] Gazz. Chim. It. 29, pag. 513, 1899.
[2] Rend. Acc. Lincei, vol. XVII, pag. 484, 1908.
[3] Ber. d. D. Ch. Ges. 27, pag. 3225, 1894.

Smitz però aveva osservato che questo metodo può dare risultati poco netti quando non si riesca a distinguere i due componenti attivi e il racemo della terza sostanza; e in realtà noi procedendo in questa maniera col sistema in esame non riuscimmo ad avere risultati soddisfacenti. Quindi senza determinare intieramente le curve eutectiche osservammo solo i punti eutectici del composto racemico in soluzione nella naftalina e i due punti eutectici di una soluzione satura del composto racemico e contenente inoltre una certa quantità di uno dei due componenti attivi, e di una soluzione preparata nello stesso modo, ma contenente una certa quantità dell'altro componente.

Questi tre punti eutectici furono determinati ciascuno a parecchie riprese e con miscele di composizione diversa esaminando la curva di fusione di ciascuna di queste, la quale mostrava ogni volta un arresto del termometro alla stessa temperatura e più o meno considerevole a seconda della quantità di eutectico esistente nel conglomerato solido. Lo svantaggio di questo metodo sta nella quantità di sostanza che occorre adoperare. Noi ne adoperavamo da tre a quattro grammi contenuti in una provetta immersa in un solito apparecchio per crioscopia. Il termometro immerso nella sostanza era un Golaz diviso in quinti di grado. Le varie miscele erano fuse e lasciate risolidificare lentamente col termometro immerso; quindi si riscaldava lentamente notando la temperatura di quindici secondi in quindici secondi. Tutte e tre le volte quando per successive aggiunte di sostanza al solvente arrivammo alla concentrazione eutectica osservammo una fusione brusca e un lungo arresto nel termometro.

Il composto racemico fu preparato per cristallizzazione dall'alcool di una miscela equimolecolare di acetildesmotroposantonina e di acetilisodesmotroposantonina. Questa soluzione fatta cristallizzare sotto il microscopio mostra dei prismi assolutamente differenti dagli aghi di cui sono formati i due componenti. Del composto racemico così preparato fu preso il potere rotatorio:

Sostanza gr. 0,4744
Alcool cc. 25
Lunghezza del tubo cm. 20
Rotazione osservata $\alpha_D = + 4{,}00$
Potere rotatorio specifico $(\alpha)_D = + 108$
Potere rotatorio calcolato $(\alpha)_D = + 107{,}7$.

L'esperienze fatte sono riassunte nel seguente specchietto che mostra i tre punti eutectici osservati:

Racemo	55°,9
Racemo + acetildesmotroposantonina	55°
Racemo + acetilisodesmotroposantonina	54°,9

L'esistenza del racemo parziale è dunque dimostrata anche in questo caso. Ci riserviamo di far misurare i cristalli per vedere se presentano i fenomeni di emiedria caratteristici delle forme attive.

Acido desmotroposantonoso e acido isodesmotroposantonoso.

Tanto il punto di fusione della naftalina quanto quello del fenantrene sono notevolmente innalzati dall'aggiunta di una piccola quantità di uno dei tre acidi desmotroposantonosi; pare quindi che diano con questi soluzioni solide, e non possono perciò servire pel metodo del Bruni.

L'acetanilide di punto di fusione 112° si mostrò invece un buon solvente per questi acidi.

Lo studio di questo sistema fu fatto preparando miscele in proporzioni diverse dei due componenti attivi e a ciascuna di queste aggiungendo quantità crescenti di acetanilide. Di ciascuna di queste miscele contenute in una provetta con termometro immerso, si determinò col metodo già adoperato per la nostra precedente Memoria il punto di fusione, cioè il punto in cui spariscono gli ultimi cristallini dal liquido. Si trovò così un certo numero di punti eutectici che permettono di stabilire la posizione della curva.

I risultati ottenuti sono raccolti nella seguente tabella in cui si riportano solo le proporzioni dei due componenti senza tener conto della quantità del solvente.

La lettera *d* indica l'acido desmotroposantonoso, *i* l'acido isodesmotroposantonoso.

Num.	*d*	*i*	Punto di fusione
1	100	0	98°
2	70	30	92
3	55	45	90
4	50	50	92
5	45	55	93,6
6	20	80	98
7	0	100	101,4

I risultati ottenuti mostrarono la non esistenza del racemo parziale, il quale però poteva esistere a temperature inferiori.

Per estendere la nostra ricerca in questo senso esaminammo il comportamento dei due acidi in soluzione nell'acido acetico.

In questo caso adoperammo un comune apparecchio di crioscopia e un termometro Baudin diviso in cinquantesimi di grado. Osservammo invece dei punti di fusione i punti di congelamento, attenendoci al modo di procedere già adottato da Bruni e Finzi [1]. L'acido acetico congelava a 15°,32

[1] Gazz. Chim. It. 35, pag. 111, 1905.

e le determinazioni furono condotte molto rapidamente e prendendo ogni precauzione per evitare l'assorbimento di umidità.

I risultati ottenuti sono raccolti nelle seguenti tabelle:

MISCUGLIO AL 50 %

Num.	Concentrazioni su 100 gr. di solvente	Temp. di cong.	*Osservazioni*
1	1,51	15°,01	—
2	5,2	14,52	—
3	7,6	14,38	eutectico

Alla soluzione n. 3 furono aggiunte le seguenti quantità di acido desmotroposantonoso, osservando i seguenti punti di congelamento:

4	0,1166	14,16
5	0,1154	14,08
6	0,1918	14,00
7	0,1752	14,00

Avendo ripreparato poi la soluzione n. 3, aggiungemmo le seguenti quantità di acido isodesmotroposantonoso:

8	0,2848	14,34
9	0,6842	14,32
10	1,4390	14,26

I risultati dimostrano anche qui l'esistenza di un racemo parziale.

Acido desmotroposantonoso e acido levodesmotroposantonoso.

Riferiamo senz'altro i risultati ottenuti, i quali dimostrano anche qui che dalla soluzione in acetanilide non cristallizza racemo parziale, e che questo si depone invece dalla soluzione in acido acetico.

SOLUZIONE IN ACETANILIDE

Num.	*d*	*l*	Punto di fusione
1	100	0	98°
2	70	30	92
3	55	45	87,6
4	50	50	88
5	45	55	90,2
6	0	100	101,4

Soluzione in acido acetico.

Num.	MISCUGLIO AL 50 % Conc.	Temp.	*Osservazioni*
1	17,4	13°,38	Eutectico

A questa soluzione si aggiunsero le seguenti quantità di acido desmotroposantonoso:

2	0,1420	13,20
3	0,4404	12,92
4	0,5404	12,92

Acido racemo santonoso.

Furono esaminati anzitutto i punti di fusione del sistema binario: acido isodesmotroposantonoso e acido levodesmotroposantonoso, i quali sono raccolti nella seguente tabella e dimostrano la non esistenza del racemo nei limiti della curva di fusibilità:

	QUANTITÀ ADOPERATE		PERCENTUALE		
Num.	*d*	*l*	*d*	*l*	*t°*
1	—	—	100	0	180°
2	0,8000	0,1800	82,7	17,3	174,2
3	0,8000	0,4482	64,1	35,9	163,8
4	0,8000	0,7064	53,2	46,8	158,2
5	0,8000	0,8186	49,5	50,5	154
6	0,8000	0,9308	45,3	53,7	156
7	0,8000	1,1443	41,2	58,8	159,8
8	—	—	0	100	180

Lo studio dello stesso sistema in acetanilide mostra invece l'esistenza del racemo intorno ai 100°:

Num.	*i*	*l*	Punto di fusione
1	100	0	101°,4
2	91	9	99,6
3	60	40	96
4	50	50	97,4
5	0	100	101,2

Chimica. — *Sui seleniuri di platino* [1]. Nota di ARNALDO MINOZZI, presentata dal Socio R. NASINI.

Rössler [2] riscaldando alla temperatura di fusione dell'oro una intima mescolanza di gr. 5 di platino e di gr. 2,5 di selenio in polvere sotto uno strato di borace, ottenne una massa amorfa grigio-oscura, fragile, che alla analisi diede:

Trovato %	Calcolato per Pt Se
Pt 71,87	71,17

Anche in eccedenza di selenio (gr. 25 per gr. 1 di platino) egli ebbe la stessa sostanza.

Non ho potuto avere cognizione di altri composti fra il selenio ed il platino, perciò nella presente Nota espongo i metodi di ottenimento da me seguiti e le proprietà di due seleniuri di platino.

Sto preparando dei selencianoplatinati (alcuni dei quali vennero già determinati cristallograficamente [3] e che formeranno oggetto di una mia prossima Nota) e dovendo dai residui della preparazione di tali composti ricavare il platino, dopo aver constatato che i seleniti in soluzione alcalina all'ebollizione non vengono ridotti dalla formaldeide, pensai di ricorrere a tale agente di riduzione per raggiungere il mio scopo.

Evaporai a b. m. la soluzione in acqua regia dei residui, ripetei l'evaporazione in presenza di eccesso di acido cloridrico, resi alcalina la soluzione acquosa con idrato sodico, indi aggiunsi della soluzione commerciale di formaldeide e portai all'ebollizione per molto tempo. Invece del platino allo stato polverulento e puro come mi attendevo di avere, ottenni un precipitato nero, fioccoso, pesante, costituito da platino e da selenio. La soluzione bruna sovrastante non conteneva più composti del platino, ma bensì una certa quantità di composti del selenio.

Per brevità non dò relazione di tutti i tentativi da me fatti per ottenere un prodotto puro, basta che stralci dal libro di laboratorio qualcuna delle tante operazioni di preparazione del perseleniuro di platino $Pt\ Se_3$.

Alla soluzione di gr. 9,7160 di cloroplatinato potassico purissimo in un litro di acqua, contenuta in una bevuta, aggiunsi gr. 12 di anidride seleniosa ottenuta per sintesi, più 30 cm³ di soluzione commerciale al 40 %

[1] Lavoro eseguito nel Laboratorio chimico del R. Istituto tecnico di Padova, maggio 1909.

[2] Zeit. anorg. Chem., *9*, pag. 31, 1895.

[3] E. Billows, Rivista di Min. e Crist. It., vol. XXXVI, 1908.

di formaldeide e 100 cm^3 di soluzione al 20 % di idrato potassico. Portai all'ebollizione per circa 6 ore, aggiungendo della soluzione al 3 % di cloruro potassico in sostituzione dell'acqua che man mano si evaporava. Dopo lunga digestione a b. m. filtrai, su filtro tarato, il precipitato nero, fioccoso, omogeneo, lo lavai con acqua bollente fino a reazione negativa di cloroione e lo essiccai a 120° fino a costanza di peso.

Peso del precipitato	Calcolato per $Pt\,Se_3$
gr. 8,6230	gr. 8,6420

cioè 99,78 %.

Il prodotto di una prova partendo da gr. 1,2145 di cloroplatinato potassico e da gr. 2 di anidride seleniosa, tenuto per più di due mesi nel vuoto su acido solforico, mi diede

Peso del precipitato	Calcolato per $Pt\,Se_3$
gr. 1,0825	gr. 1,0802

cioè 100,21 %.

Il prodotto di un'altra prova come la precedente essiccato a 100° e per due giorni in atmosfera di anidride carbonica mi diede gr. 1,0795 cioè 99,93 %.

Da un'altra prova, partendo da gr. 2,3350 di cloroplatinato e da un eccesso di anidride seleniosa, cioè gr. 6, dopo essiccazione in atmosfera di anidride carbonica, ottenni gr. 2,0690 di prodotto invece del calcolato gr. 2,0767, cioè 99,63 %.

L'essiccazione all'aria non deve esser fatta a temperatura superiore a 140°, altrimenti si ha formazione di piccole quantità di cristalli di anidride seleniosa.

Delle prove qualitative mi hanno sempre confermato nel liquido proveniente dalla filtrazione, l'assenza dei composti del platino e la presenza dei composti di selenio.

Dopo essiccazione il precipitato, se è stato ben lavato, è friabile, nero opaco, inattaccabile a freddo dall'acido cloridrico, anche concentrato. Reagisce soltanto e in modo limitato con l'acido nitrico e solforico concentrato a caldo. È perfettamente insolubile nel solfuro di carbonio bollente; si scioglie lentamente nell'acqua regia e nell'acqua di cloro, ad alta temperatura all'aria si decompone dando fumi di anidride seleniosa, il cloro secco produce il tetracloruro di selenio, l'ossigeno puro a temperature superiori di 450° reagisce vivamente trasformando tutto il selenio in anidride seleniosa e lasciando il platino allo stato spugnoso.

Dopo molte prove mi servii di questa reazione per procedere all'analisi del perseleniuro ottenuto.

Gr. 2,1605 di sostanza posta in una navicella di porcellana introdotta in un tubo da combustione, venne lentamente riscaldata prima in corrente di aria ben secca, indi al rosso vivo in corrente di ossigeno puro elettrolitico, finchè tutto il selenio erasi trasformato in anidride seleniosa.

Peso del platino spugnoso rimasto	Calcolato per $Pt\ Se_3$
gr. 0,9893	gr. 0,9740
45,79 %	45,58 %

Trasformai il platino ottenuto in cloroplatinato ammonico.

Peso del cloroplatinato ammonico	Calcolato per $Pt\ Se_3$
gr. 2,1885	gr. 2,2175

Da cui Pt gr. 0,9620 cioè 45,15 % del perseleniuro.

Sciolsi l'anidride seleniosa, ottenuta in bella sublimazione nel tubo a combustione, in acqua contenente del cloruro sodico e determinai il selenio con il cloridrato di idrazina, secondo Jannasch [1].

Peso del selenio	Calcolato per $Pt\ Se_3$
gr. 1,1590	gr. 1,1865
53,18 %	54,42 %

Nel liquido proveniente da gr. 2,1605 di perseleniuro sciolto in acqua regia dopo separazione del platino allo stato di cloroplatinato potassico, dosai il selenio, seguendo il metodo classico con il bisolfito potassico.

Peso del selenio	Calcolato per $Pt\ Se_3$
gr. 1,1675	gr. 1,1865
54,04 %	54,42 %

Da una determinazione quantitativa di platino e di selenio nel prodotto di fusione ad alta temperatura con la miscela nitrocarbonato sodico-potassico non ottenni risultati attendibili; il residuo insolubile, oltre il platino, conteneva ancora molto selenio. Una determinazione di peso specifico col metodo della boccetta mi diede $d = 7,15$.

Certamente il fatto della formazione di un simile composto tra il platino ed il selenio per via umida è abbastanza strano, e quando si ricordi che il Rössler stesso [2] per l'azione riducente dell'anidride solforosa su una soluzione acida contenente platino e tellurio dice di avere ottenuto un precipitato nero di composizione variabile, viene legittimo il dubbio che questo da me chiamato perseleniuro non sia che una accidentale mescolanza di platino e di selenio ridotto. Ma se ciò fosse l'acido nitrico diluito a caldo tras-

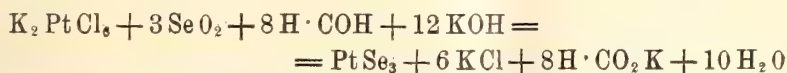
[1] Ber. Chem. Gesell., *31*, pag. 2377, 1898.

[2] Zeit. anorg Chem., *15*, pag. 465. 1897.

formerebbe tutto il selenio in acido selenioso, mentre soltanto l'acido nitrico concentrato ($d = 1,40$) a caldo l'intacca assai poco e lascia un residuo costituito da platino e selenio. L'acido solforico concentrato poi, anche a freddo, dovrebbe sciogliere tutto il selenio colorandosi in verde, invece esso rimane incolore e soltanto la reazione di Schlagdenhaufen e Pagel [1] fa riconoscere dopo parecchi giorni la presenza di piccole traccie di selenio in soluzione.

Inoltre variando le proporzioni iniziali dei composti di platino e di selenio si dovrebbe avere un precipitato di composizione variabile, ciò che finora, malgrado le prove fatte, non ho potuto constatare.

Mi pare quindi posto fuori di dubbio che il composto da me ottenuto per azione della formaldeide sulla soluzione di un cloroplatinato e di un selenito in presenza di un eccesso di un idrato alcalino, secondo la equazione di reazione

$$K_2PtCl_6 + 3\,SeO_2 + 8\,H \cdot COH + 12\,KOH =$$
$$= PtSe_3 + 6\,KCl + 8\,H \cdot CO_2K + 10\,H_2O$$

è il perseleniuro di platino $Pt\,Se_3$.

Anche il Rössler notò quanto sia difficile allontanare le piccole traccie di selenio dai composti col platino riscaldandoli semplicemente all'aria in crogiuoli. Con l'ossidazione in atmosfera di ossigeno puro o con la clorurazione in corrente di cloro secco, la separazione del selenio dal platino è completa. Ma in segnito a prolungato riscaldamento alla temperatura di 140° all'aria, come ho già notato, è visibile la formazione di cristalli di anidride seleniosa dal perseleniuro di platino, e questo fatto unitamente a quello che l'acido nitrico e l'acido solforico concentrato reagisce soltanto parzialmente, mi persuase che una parte del selenio di detto composto poteva essere meno stabilmente collegata al platino, in modo da lasciare il seleniuro corrispondente al platino tetravalente.

Da prove preliminari mi accorsi che in corrente di anidride carbonica, al rosso scuro, soltanto una parte del selenio abbandonava il composto, sublimandosi sulle pareti fredde del tubo a combustione. Altre prove fatte a scopo quantitativo, seguendo le più scrupolose precauzioni per avere del perseleniuro ben secco e dell'anidride carbonica pura, mi confermarono che soltanto un terzo del selenio del perseleniuro si liberava in queste condizioni.

Gr. 4,3210 di perseleniuro, anche dopo quattro ore al rosso vivo, mi diedero gr. 3,5450 mentre il teorico per $Pt\,Se_2$ sarebbe gr. 3,5300.

Le determinazioni di platino e di selenio, eseguite come per il perseleniuro, mi diedero i seguenti risultati:

	Trovato %	Calcolato per $Pt\,Se_2$
Pt	55,45	55,18
Se	44,10	44,82

[1] Jour. Pharm. Ch., (6), *11*, pag. 261, 1900.

Una determinazione di peso specifico, col metodo della boccetta, diede d = 7,65.

Il seleniuro platinico $Pt\,Se_2$ così ottenuto è una polvere nero grigiastra, di proprietà analoghe al perseleniuro, ma inattaccabile anche dall'acido nitrico a caldo.

Era interessante vedere se questo composto poteva prodursi anche per sintesi. Preparai della spugna di platino per calcinazione del cloroplatinato ammonico purissimo e del selenio ben secco per riduzione con cloridrato di idrazina dalla soluzione leggermente cloridrica di selenito sodico, mescolai intimamente gr. 0,9740 di spugna di platino con gr. 2 di selenio in una grande navicella di platino posta in un tubo a combustione e portai lentamente al rosso vivo in corrente di anidride carbonica pura, per circa sei ore. Del selenio metallico si sublimò in goccioline sulle pareti fredde del tubo ed il contenuto della navicella pesò gr. 1,7675, mentre il teorico per $Pt\,Se_2$ è gr. 1,7650. Il prodotto aveva i medesimi caratteri e proprietà del seleniuro ottenuto dal perseleniuro di platino. Una ulteriore aggiunta di selenio e ripetizione dell'operazione non modificò affatto il peso del composto.

Un'altra operazione partendo da gr. 0,4645 di spugna di platino e da gr. 3 di selenio mi diede gr. 0,8450 di seleniuro, mentre il teorico per $Pt\,Se_2$ sarebbe gr. 0,8417. L'analisi del prodotto, eseguita come per il perseleniuro, mi diede i seguenti risultati:

	Trovato %	Calcolato per $Pt\,Se_2$
Pt	55,05	55,18
Se	44,30	44,82

Mi riprometto, se le condizioni del mio laboratorio lo permetteranno, di estendere le ricerche già iniziate sulla possibile preparazione, per via umida e per azione di riduttori, dei composti fra il solfo, selenio, e tellurio ed i metalli mercurio, argento, oro e platino.

Meteorologia. — *Le correnti aeree nei bassi strati dell'atmosfera.* Nota del dott. Filippo Eredia, presentata dal Socio E. Millosevich.

E' noto che, per studiare la frequenza delle correnti aeree in una data località, si considerano i valori che esprimono il numero di volte che sono state osservate le varie direzioni e si rappresentano con delle freccie, di data direzione, quelle direzioni che hanno il maggior valore di frequenza.

L'esame basato su tali valori estremi, è sufficiente per dedurre risultati importanti dal punto di vista climatologico delle varie località; ma poichè alcuni di tali valori possono risultare modificati dall'azione dei rilievi orografici, non sono ugualmente importanti per dedurre le leggi che regolano

la circolazione aerea in un'estesa regione collocata a piccola altitudine. Se si possedesse per ciascuna località uno studio sull'andamento diurno delle varie direzioni, si potrebbe con maggiore precisione esaminare il comportamento reale delle correnti aeree, ma tale studio, specialmente per l'Italia, è limitato a pochissime località.

Noi pensiamo che a risultati più concreti si possa arrivare esaminando l'andamento annuale delle varie direzioni, poichè in tal modo vengono considerate le correnti aeree quasi indipendentemente dalle perturbazioni causate dall'orografia della regione. Difatti, se noi riuniamo tutte le estremità delle ordinate indicanti il numero di frequenza di una data direzione per ogni mese in una determinata località, avremo la rappresentazione della variazione annuale di tale direzione. E poichè, se esistono influenze locali dovute alla orografia della regione, esse si eserciteranno quasi in modo uguale in tutto l'anno, costituiranno delle costanti che se potranno alterare il valore di frequenza spettante ai varî mesi, diminuendo o aumentando il valore delle ordinate, non eserciteranno sensibile influenza nell'andamento annuale.

Nella presente Nota applichiamo quanto sopra è stato detto all'Italia centrale ove può essere maggiormente messo in luce il comportamento dei due versanti, tirrenico e adriatico. Le frequenze delle direzioni dei venti sono state estratte dal Bollettino della Società aeronautica italiana [1].

La variazione annuale delle singole direzioni può presentare o un massimo in inverno e un minimo in estate, o un massimo in estate e un minimo in inverno, oppure due massimi in inverno in estate e due minimi nelle altre stagioni. Possono verificarsi per alcune località degli andamenti non riferibili ad alcuno dei quattro casi sopra citati e la curva che riunisce le estremità delle ordinate relative ai varî mesi può talvolta non presentare un vero andamento annuale. Ma poichè tali particolarità sono state osservate in isolate località attigue ad altre aventi un andamento determinato, si è attribuito alle prime l'andamento spettante a queste ultime.

Per dare una rappresentazione del modo come è distribuita la variazione annuale delle singole direzioni, abbiamo indicato con quattro tratteggi distinti i quattro casi che si possono presentare. Nella figura che segue sono appunto indicate le varie regioni che hanno gli andamenti sopra citati per ciascuna direzione.

Dall'esame delle rappresentazioni sopra riportate, emerge chiaramente come i due versanti tirreno e adriatico, in cui risulta divisa l'Italia centrale, hanno proprietà differenti. E difatti, mentre i venti di N, NE, E sono favoriti nell'estate lungo il versante adriatico, sono favoriti nell'inverno lungo il versante tirrenico; e mentre i venti di SW, W, NW sono favoriti in inverno

[1] Eredia F., *I venti in Italia*, Bollettino della Società Aeronautica Italiana, anni 1907, 1908, 1909.

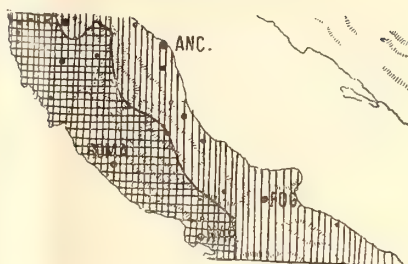
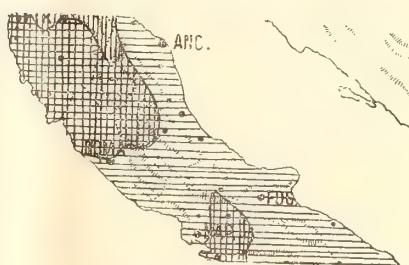
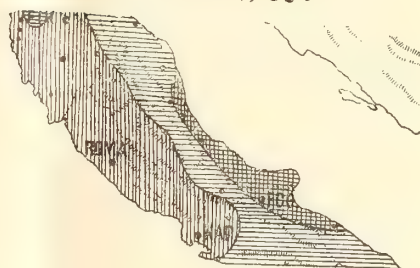
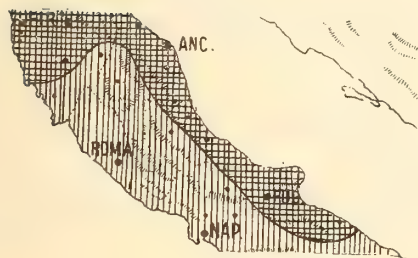
lungo il versante dell'Adriatico e la Toscana, lo sono in estate lungo il versante del Tirreno. Adunque le condizioni atmosferiche non sono ugualmente favorevoli alle direzioni N, NE, E, SW, W, NW nei due versanti, poichè quando l'una direzione ha il massimo di frequenza in un versante, vi corrisponde nell'altro versante il minimo di frequenza.

Cerchiamo ora di interpretare tali risultati e di paragonare le nostre deduzioni con le leggi che presiedono alla circolazione aerea, diciamo così, teorica.

Uno studio recente sulla distribuzione della pressione barometrica nel Mediterraneo non si possiede, ma possiamo attenerci alla pregevole monografia dell'Hann [1], che quantunque riguardi osservazioni eseguite in poche località e dati anteriori al 1886, costituisce tuttavia un'ottima rappresentazione barica nella regione da noi esaminata. E ricordando inoltre quanto il De Marchi ben dice in riguardo al vento nella sua magistrale discussione sulla climatologia dell'Italia [2], possiamo avere idee concrete sulla distribuzione barometrica nella nostra regione.

Sapendo che una regione più calda diviene sede di minore pressione, la terraferma riscaldandosi maggiormente in estate, presenterà, ad altre condizioni pari, una pressione minore in confronto dei mari circostanti, e in inverno il mare raffreddandosi meno della terra ferma, presenterà una pressione minore. Tali proprietà si riscontrano nel nostro paese; e difatti esaminando le isobare dell'Hann, si deduce come dal settembre al marzo, tanto il Tirreno quanto l'Adriatico rappresentano delle aree di bassa pressione, mentre la nostra penisola rappresenta come una striscia di maggiore pressione. Nel periodo di tempo rimanente, e in ispecial modo in estate, il fenomeno contrario non si verifica così evidente, poichè allora si sovrappone il fenomeno più generale del dislivello di pressione fra l'Atlantico e il continente Eurasiatico. Infatti, nei mesi caldi, l'Atlantico settentrionale divenendo sede di una immensa area di alta pressione che si protende sulla Spagna, sulla Francia, sul Mediterraneo e sulla Germania meridionale, abbracciando le Alpi, si forma quasi un torrente di aria, che dall'Oceano si rovescia verso le regioni centrali del continente. L'Italia peninsulare è un ostacolo troppo piccolo per tale invasione; e l'area di minor pressione che dovrebbe formarsi sopra di essa per il riscaldamento del suolo viene facilmente cancellata dall'aria incalzante da W. Le Alpi e gli Appennini costituendo due barriere che attraversano quel torrente, fanno sì che l'aria si accumuli sul loro versante occidentale e settentrionale, il che si manifesta con una pressione maggiore. Il versante opposto rima-

[1] Hann J., *Die Vertheilung des Luftdruches über Mittel. und Süd. Europa* Geographische Abhandlungen Herausgegeben von prof. dott. Albrech Penck in Wien. Band II, Heft. 2.

[2] De Marchi L., *Il clima d'Italia*, pp. 386-387; *La Terra*, trattato popolare di geografia universale per G. Marinelli ed altri scienziati italiani.

nendo invece protetto dalla barriera stessa, la pressione vi resta relativamente più bassa. Ne segue come il versante orientale dell'Appennino e quindi tutto l'Adriatico, chiuso tra questo e la catena illirica, sentendo la protezione della sua barriera occidentale contro l'invasione dell'aria da occidente, nei mesi caldi in special modo è occupato in tutta la sua lunghezza da una striscia di pressione relativamente bassa.

Trovandosi d'inverno il versante tirreno ad W di un'area di bassa pressione, nella parte inferiore di detto versante troveranno condizioni favorevoli per spirare i venti di W, SW, S, nella parte media e centrale i venti di SE, E, NE, N, e nella parte elevata quelli di N, NW. E trovandosi di estate, esposto verso un'area di alta pressione, nella parte inferiore di detto versante troveranno condizioni favorevoli per spirare i venti NE, N, NW nella parte bassa, NW, W, SW nella parte centrale e media, SW, S, SE nella parte elevata. Il versante adriatico trovandosi di inverno ad est di un'area di depressione, nella parte elevata troveranno condizioni favorevoli a spirare i venti di N, NE, nella parte centrale i venti di NW, W, e nella parte inferiore W, SW, S.

Esaminando le nostre rappresentazioni, vediamo come le conclusioni da noi emesse hanno indicato in inverno e in estate per il versante tirrenico l'esistenza di condizioni favorevoli per fare spirare quelle correnti aeree che risultano ora date dalla distribuzione barica. Per il versante adriatico le nostre rappresentazioni non indicano in inverno le correnti favorevoli con quella evidenza che presentava il versante tirrenico e ciò probabilmente è dovuto alla rarità dei luoghi di osservazioni, in un versante con orografia tanto variata. Per l'estate le nostre rappresentazioni indicano condizioni favorevoli per spirare venti di E, NE, N nella parte centrale e media; NE, N, NW nella parte inferiore; S, SE nella parte elevata, ossia abbiamo una circolazione che verrebbe generata dal trovarsi il versante adriatico ad W di una bassa pressione. Adunque possiamo concludere che nell'estate la circolazione aerea del versante adriatico è determinata dalla bassa pressione che si forma sulla nostra penisola.

E chiudendo questa breve esposizione, possiamo dire come la rappresentazione da noi fatta nell'indicare le correnti aeree che trovano condizioni favorevoli per spirare, ha permesso di emettere delle conclusioni che si possano benissimo interpretare con la distribuzione barometrica nella regione esaminata.

Fisica. — *Condizioni alle quali debbono soddisfare i sismografi per registrare l'accelerazione sismica.* Nota del dott. A. Lo Surdo, presentata dal Socio Ròiti.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

Chimica. — *Azione dell'idrossilammina libera sulla Cumarina.* Nota di L. Francesconi e G. Cusmano, presentata dal Socio S. Cannizzaro.

Chimica. — *Di un omologo dell'idrato di difenileniodonio (Idrato di ditolileniodonio).* Nota di L. Mascarelli, presentata dal Socio G. Ciamigian.

Queste Note saranno pubblicate nel prossimo fascicolo.

E. M.

Publicazioni della R. Accademia dei Lincei.

Serie 1ª — Atti dell'Accademia pontificia dei Nuovi Lincei, Tomo I-XXIII.
Atti della Reale Accademia dei Lincei. Tomo XXIV-XXVI.

Serie 2ª — Vol. I. (1873-74).
Vol. II. (1874-75).
Vol. III. (1875-76). Parte 1ª Transunti.
2ª Memorie *della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.*
3ª Memorie *della Classe di scienze morali, storiche e filologiche.*
Vol. IV. V. VI. VII. VIII.

Serie 3ª — Transunti. Vol. I-VIII. (1876-84).
Memorie *della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.* Vol. I. (1, 2). — II. (1, 2). — III-XIX.
Memorie *della Classe di scienze morali, storiche e filologiche.* Vol. I-XIII.

Serie 4ª — Rendiconti Vol. I-VII. (1884-91).
Memorie *della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.* Vol. I-VII.
Memorie *della Classe di scienze morali, storiche e filologiche.* Vol. I-X.

Serie 5ª — Rendiconti *della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.* Vol. I-XVIII. (1892-1909). 2° Sem. Fasc. 5°.
Rendiconti *della Classe di scienze morali, storiche e filologiche.* Vol. I-XVII. (1892-1908).
Memorie *della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.* Vol. I-VII. Fasc. 7°.
Memorie *della Classe di scienze morali, storiche e filologiche.* Vol. I-XII.

CONDIZIONI DI ASSOCIAZIONE

AI RENDICONTI DELLA CLASSE DI SCIENZE FISICHE, MATEMATICHE E NATURALI DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

I Rendiconti della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali della R. Accademia dei Lincei si pubblicano due volte al mese. Essi formano due volumi all'anno, corrispondenti ognuno ad un semestre.

Il prezzo di associazione per ogni volume e per tutta l'Italia di L. **10**; per gli altri paesi le spese di posta in più.

Le associazioni si ricevono esclusivamente dai seguenti editori-librai:

Ermanno Loescher & C.° — *Roma, Torino* e *Firenze.*
Ulrico Hoepli. — *Milano, Pisa* e *Napoli.*

INDICE

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

Comunicazioni pervenute all'Accademia sino al 5 settembre 1909.

MEMORIE E NOTE DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

(*) Questa Nota verrà pubblicata nel prossimo fascicolo.

E. Mancini *Segretario d'ufficio, responsabile.*

Abbonamento postale.

Pubblicazione bimensile. *Roma 19 settembre 1909.* **N. 6.**

ATTI

DELLA

REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCVI.

1909

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

Volume XVIII.° — Fascicolo 6°

Comunicazioni pervenute all'Accademia sino al 19 *settembre* 1909.

2° SEMESTRE.

ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1909

ESTRATTO DAL REGOLAMENTO INTERNO

PER LE PUBBLICAZIONI ACCADEMICHE

I.

Col 1892 si è iniziata la *Serie quinta* delle pubblicazioni della R. Accademia dei Lincei. Inoltre i *Rendiconti* della nuova serie formano una pubblicazione distinta per ciascuna delle due Classi. Per i *Rendiconti* della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali valgono le norme seguenti:

1. I *Rendiconti* della Classe di scienze fisiche matematiche e naturali si pubblicano regolarmente due volte al mese; essi contengono le Note ed i titoli delle Memorie presentate da Soci e estranei, nelle due sedute mensili dell'Accademia, nonchè il bollettino bibliografico.

Dodici fascicoli compongono un volume, due volumi formano un'annata.

2. Le Note presentate da Soci o Corrispondenti non possono oltrepassare le 12 pagine di stampa. Le Note di estranei presentate da Soci, che ne assumono la responsabilità, sono portate a 6 pagine.

3. L'Accademia dà per queste comunicazioni 75 estratti gratis ai Soci e Corrispondenti, e 50 agli estranei; qualora l'autore ne desideri un numero maggiore, il sovrappiù della spesa è posta a suo carico.

4. I *Rendiconti* non riproducono le discussioni verbali che si fanno nel seno dell'Accademia; tuttavia se i Soci, che vi hanno preso parte, desiderano ne sia fatta menzione, essi sono tenuti a consegnare al Segretario, seduta stante, una Nota per iscritto.

II.

1. Le Note che oltrepassino i limiti indicati al paragrafo precedente, e le Memorie propriamente dette, sono senz'altro inserite nei Volumi accademici se provengono da Soci o da Corrispondenti. Per le Memorie presentate da estranei, la Presidenza nomina una Commissione la quale esamina il lavoro e ne riferisce in una prossima tornata della Classe.

2. La relazione conclude con una delle seguenti risoluzioni. - *a*) Con una proposta di stampa della Memoria negli Atti dell'Accademia o in sunto o in esteso, senza pregiudizio dell'art. 26 dello Statuto. - *b*) Col desiderio di far conoscere taluni fatti o ragionamenti contenuti nella Memoria. - *c*) Con un ringraziamento all'autore. - *d*) Colla semplice proposta dell'invio della Memoria agli Archivi dell'Accademia.

3. Nei primi tre casi, previsti dall'art. precedente, la relazione è letta in seduta pubblica, nell'ultimo in seduta segreta.

4. A chi presenti una Memoria per esame è data ricevuta con lettera, nella quale si avverte che i manoscritti non vengono restituiti agli autori, fuorchè nel caso contemplato dall'art. 26 dello Statuto.

5. L'Accademia dà gratis 75 estratti agli autori di Memorie, se Soci o Corrispondenti, 50 se estranei. La spesa di un numero di copie in più che fosse richiesto, è messa a carico degli autori.

RENDICONTI

DELLE SEDUTE

DELLA REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

MEMORIE E NOTE

DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

Comunicazioni pervenute all'Accademia sino al 19 *settembre* 1909.

Zoologia. — *Le nostre ultime ricerche sulla fillossera della vite* (fino al settembre 1909) (Nota 17ª). Nota del Socio B. Grassi e di A. Foà.

Queste nostre ricerche [1] hanno lo scopo di completare quelle iniziate negli anni precedenti. Si tratta di questioni di cui già si intravedeva la soluzione e per sè stesse piccole, ma che avendo diretta attinenza colla pratica, avrebbero potuto fuorviarla se non fossero state definitivamente risolute con tutto il rigore scientifico.

Riservando i particolari al lavoro esteso, che speriamo di poter pubblicare quanto prima, ci limitiamo qui ad un breve riassunto.

***

I. Una questione che ci aveva molto preoccupati negli anni antecedenti riguarda il destino delle uova delle virginopare attere radicicole.

Dopo di aver dimostrato per i primi, contrariamente a quanto tutti supponevano prima di noi [2], in maniera assoluta che le neonate dalle uova

[1] Ringraziamo il Ministero di agricoltura che ci ha permesso di continuare e di completare le nostre ricerche.

[2] Noi abbiamo distinto tra le figlie delle gallicole, neonate con caratteri di radicicola e neonate con caratteri di gallicola nella nostra prima Nota, pubblicata nel fascicolo dei Rendiconti della R. Accademia dei Lincei, comprendente le Comunicazioni perve-

di madri gallicole (ossia che le uova di madri gallicole) sono di due sorta, le une destinate a diventare gallicole e le altre radicicole, ci siamo domandati se qualche cosa di simile succedesse per le radicicole, cioè se le loro uova fossero predestinate o no a produrre sessupare alate, o virginopare attere radicicole. Tutte le osservazioni fatte l'anno scorso deponevano contro la predestinazione, e noi tenendo presente anche il modo di svilupparsi delle due forme, caratterizzato dal fatto che certi individui, dopo aver accennato specialmente per i caratteri delle antenne, a diventare madri attere, percorrevano la via di sessupare e viceversa, avevamo concluso: « tutto ben ponderato è molto verosimile che le neonate non siano predestinate a diventare madri attere piuttosto che alate, ma la dimostrazione assoluta non è ancora data » (20 ottobre 1908).

Il Börner, nella sua pubblicazione del principio di maggio 1909, ammetteva la cosa come dimostrata, cioè negava in modo assoluto questa predestinazione. Egli asseriva che le neoradicicole sono potenzialmente eguali e, a seconda della temperatura, dell'umidità del terreno e delle condizioni dei succhi delle radici, diventano o no alate. La sua persuasione però sembrava piuttosto dettata da un'idea preconcetta, che generata dagli esperimenti; infatti, gli esperimenti da lui riferiti, non ancora condotti, come egli dice, su vasta scala e con tutte le necessarie variazioni, indicavano soltanto che i figli della prima generazione dell'anno (cioè della generazione che passò l'inverno) tenuti a temperatura bassa (circa + 5° C), si sviluppavano lentamente e portati poi in camera calda maturavano in luglio quando già si trovavano le preninfe (quarta generazione dell'anno). Viceversa potevano le neonate che già si erano avviate al riposo invernale, in ottobre in camera calda crescere e depositare le uova. Infine egli è riuscito ad ottenere ninfe dalla prole della seconda generazione dell'anno, che durante i mesi di giugno e luglio era stata tenuta a bassa temperatura.

È molto difficile d'intendere questa parte del lavoro del Börner, perchè non è specificato se nei primi due casi abbia allevato o no alate, sembra però risultare dal contesto che egli abbia ottenuto sole madri attere. Di più, stando a questa citazione del Börner, le alate si svilupperebbero alla quarta generazione, mentre egli stesso ha pubblicato che nel 1907 le alate si differenziarono durante là terza generazione, forse esclusivamente.

Noi abbiamo verificato l'anno scorso e quest'anno che veramente le prime alate compaiono durante la terza generazione (1), però in questa generazione

nute all'Accademia fino al 1° settembre 1907. La Nota dei dott. Foà e Grandori (Nota 3ª) sulle speciali differenze tra neogallicole-gallicole e neogallicole-radicicole, è stata comunicata nella seduta dei Lincei del 1° marzo 1908 e pubblicata pochi giorni dopo.

(1) Chiamiamo prima generazione quella costituita dalle forme che hanno ibernato, la seconda generazione quindi è quella costituita dalle loro figlie e la terza quella costituita dalle nipoti.

sono molto scarse. Del resto non ci meravigliamo che il Börner, in Germania, abbia ottenuto alate un anno soltanto alla terza, e un altro soltanto alla quarta generazione. La *Ph. quercus* l'anno scorso qui a Fauglia, produsse alate già alla seconda generazione sulla quercia, mentre quest'anno, molto probabilmente a motivo dei ritardati calori estivi, le produsse soltanto alla quarta.

In conclusione, non risulta con sicurezza che il Börner abbia ottenuto artificialmente alate da uova che si dovevano ritenere destinate a diventare madri attere, o viceversa.

Noi abbiamo continuato a studiar l'argomento dal punto di vista morfologico, tenendo di mira specialmente il cervello che in rapporto soprattutto colla grande diversità degli occhi, si presenta molto diversamente sviluppato nelle ninfe e preninfe da un lato e nelle forme corrispondenti della serie attera virginopara dall'altro. Inoltre, avendo constatato che gli occhi della neogallicola-gallicola sono alquanto più grandi di quelli della neogallicola-radicicola, abbiamo fatto anche moltissime osservazioni sugli occhi delle neoradicicole. Ma le nostre ricerche, sia riguardo al cervello, sia riguardo agli occhi, non ci hanno permesso di distinguere due tipi, com'era presumibile che esistessero se le uova fossero predestinate.

Molti esperimenti vennero fatti durante i mesi di dicembre e gennaio, allevando fillossere che non avevano ancor fatto la prima muta e che quasi tutte tendevano più o meno a diventare ibernanti, su radici di viti americane in isvariati ambienti (in provette o capsule tenute in istalla, o in tasche dell'abito, o in capsule poste in mezzo al letame a 30° circa). Soltanto una volta, il 17 dicembre, abbiamo ottenuto una ninfa, in tutti gli altri casi che furono in numero sterminato, abbiamo ottenuto virginopare attere. Si noti che sulle radici capillari usate per questi esperimenti, si era lasciata a volte una sola fillossera, a volte parecchie.

Un altro esperimento si fece tentando d' infettare colle ibernanti due viti allevate in cassetta di legno a Roma in una serra calda, di guisa che presentavano già lunghe fronde, quando all'aperto non era cominciata la vegetazione. Una sola si infettò e nelle prime due generazioni non produsse alate. Noi perciò non siamo riusciti ad ottenere alate nè dalle forme in via di diventare ibernanti, nè dalle figlie di queste. L'unica eccezione si potrebbe spiegare colla circostanza che le ultime generazioni prima dell' ibernamento possono produrre, benchè raramente, qualche alata; difatti, per tutto il novembre 1907 ne trovammo qualcuna.

Quest'anno abbiamo ripreso anche le esperienze dell'anno scorso e *abbiamo definitivamente stabilito* che allevando in capsule le fillossere neonate su capillari di vite americana (Clinton, Du Lot) si ottiene una gran maggioranza di madri sui capillari, che portano una sola neonata, e una gran

maggioranza di ninfe, su quelli, che ne portano molte [1]. Questi risultati si riferiscono alla quarta e quinta generazione. Invece tutti gli allevamenti fatti in capsule con le prime tre generazioni, tanto con fillossere isolate quanto con fillossere accumulate, dettero esclusivamente madri attere.

Il risultato di questi esperimenti, in cui si teneva conto anche delle fillossere che morivano, prova che nella stagione estiva non esiste predestinazione, e ciò veniva anche confermato da queste altre prove.

Colle uova prese sulle radici di viti americane (uova presumibilmente, per quanto avevamo osservato negli anni scorsi, destinate a divenire in massima parte ninfe) si infettarono viti europee e viti americane, e si ottennero sulle europee quasi esclusivamente madri attere e sulle americane una gran prevalenza di ninfe, come si riscontrò in complesso anche sulle stesse viti americane da cui furono tolte le uova. Uguale risultato si ottenne usando le uova di quarta o quinta generazione prese nelle galle.

Questi esperimenti, aggiunti a quelli dell'anno scorso, permettono di concludere che dopo la seconda generazione le uova delle attere possono dar luogo a madri attere o alate, in rapporto colle condizioni differenti della fillossera e quindi con le condizioni della pianta. Anzi, si può dire che l'orientamento verso l'una o l'altra forma, che di regola appare manifesto dopo la seconda muta, può forse avvenire anche più tardi. Le forme da noi descritte come intermedie tra attere e alate, forme che comparvero anche quest'anno fino dal 6 luglio, possono spiegarsi come individui che diretti dapprima a diventare alati, hanno cambiato il loro destino, in guisa da presentare più o meno spiccati i caratteri della forma a cui tendevano (accenno di ali, occhi composti ecc.) (Queste forme sono virginopare: finora abbiamo trovato una sola eccezione).

È presumibile che anche nelle due prime generazioni si potrebbero ottenere alate se si potessero realizzare le condizioni che si verificano in estate. Brevemente si può dire che in natura le prime due generazioni non producono alate: le generazioni successive le producono più o meno abbondanti in rapporto, per quanto si può supporre, colle condizioni di nutrizione della fillossera, collegate alla lor volta, con quelle della pianta. Dall'insieme dei fatti risulterebbe che si sviluppano preferibilmente alate non quando le condizioni di nutrizione sono sfavorevoli all'individuo, ma piuttosto quando tendono a diventare sfavorevoli alla prole.

*
* *

II. Un'altra questione che ci si era affacciata come molto importante per la pratica, riguardava le alate.

[1] Riferiamo alcune cifre: nelle capsule ove si allevavano tante neonate insieme sopra un capillare, si ebbero 22 madri attere e 56 ninfe (15 morte); in quelle dove si allevavano isolatamente, una per capillare, si ottennero nello stesso tempo 27 madri attere e 6 sole ninfe (21 morte). Molti altri dati conformi si troveranno nel lavoro esteso.

Dopo i casi di alate partenogenetiche riscontrati nella *Ph. quercus* da varî autori ed anche da noi, e nella *Hystrichiella spinulosa* dalla Foà, nasceva il dubbio che le alate producentisi direttamente sulle radici dalle neogallicole-radicicole, potessero essere partenogenetiche. Furono perciò fatti i necessarî esperimenti che condussero a risultati negativi. Resta così confermato che le alate della fillossera della vite, non sono mai partenogenetiche. È inutile soggiungere che anche quest'anno si fecero estesissime ricerche per trovare ninfe nelle galle, sempre invano. Aggiungeremo che quelle di cui parla Donnadieu, come dimostrano le sue fotografie, hanno bellissimi tubercoli che testimoniano la loro origine da fillossere con caratteri di radicicola.

*
* *

III. Altri dubbi ci erano restati nell'animo riguardanti la possibilità che le neogallicole-radicicole potessero eccezionalmente fermarsi e svilupparsi ulteriormente sulle foglie producendo galle. Questi dubbi crescevano quando riflettevamo al caso di derivazione diretta di gallicole da radicicole da noi dimostrato l'anno scorso. Nella prima metà di settembre dedicammo perciò una settimana a ricerche sistematiche sull'argomento. Le galle contenevano due o più vergini attere mature e due, tre, o quattro vergini attere in via di sviluppo; difficilmente si trovavano galle con una sola vergine attera; esse erano per lo più in via di sviluppo (galle piccine). Ricercando le prime spoglie dentro le galle, in circa tre centinaia di esami fatti abbiamo riscontrato cinque spoglie di radicicole tipiche e altrettante di forme intermedie con caratteri prevalentemente di radicicola. Potrebbe sorgere la domanda se queste forme siano andate avanti a svilupparsi; noi crediamo di sì perchè abbiamo trovato qualche gallicola con tubercoli, benchè molto meno spiccati che nelle radicicole tipiche.

La notizia all'esistenza di alate gallicole partenogenetiche è destituita d'ogni fondamento.

*
* *

IV. Noi avevamo pubblicato che nelle neoradicicole esistono differenze di lunghezza del rostro, riferibili alla stagione e che ciò sembra accennare, benchè lontanamente, alla distinzione di iemali e di estivali che può riscontrarsi nei Chermidi. Il Börner aveva soggiunto, che le ibernanti della fillossera della vite, sembrano avere, benchè soltanto in modo insignificante, i tergiti più fortemente chitinizzati che le neonate estive. Noi non abbiamo potuto rilevare questo carattere. Sta invece in modo assoluto il fatto, confermato anche quest'anno, che le giovani larve (che non hanno subìto alcuna muta) ibernanti, hanno dovunque, tanto in Germania, quanto nelle varie parti d'Italia, vale a dire indipendentemente dal numero delle generazioni annuali, un rostro relativamente lungo che di solito oscilla tra 204 e 210 μ. L'iber-

nante col rostro più corto, da noi riscontrata su una vite americana in Sicilia, l'aveva di 190 μ.

Esiste dunque quest'accenno ad una distinzione a seconda delle stagioni, che lascia meno isolata la distinzione di iemali e di estivali che si è riscontrata nei Chermidi, molto più che quivi le estivali, insieme colle sessupare, hanno, come giovani larve, corte setole boccali, mentre le iemali sono caratterizzate da setole molto lunghe. Aggiungerò che, secondo il Börner, le iemali dei Chermidi non dànno mai luogo ad alate, come anche nel nostro caso. È questa la tesi che abbiamo sempre sostenuta e non sappiamo perchè il Börner scriva che abbiamo mutato avviso e siamo diventati del suo parere. Certamente non si tratta di serie parallele, ma, come sempre abbiamo detto, di un accenno, lieve finchè si vuole, ma a nostro avviso indiscutibile.

Anche dai nostri esperimenti risulta che le forme ibernali, una volta comparse, possono artificialmente venir subito mandate avanti nello sviluppo, alzando artificialmente la temperatura. Ciò dimostra che basta un periodo piccolissimo di riposo. Per dimostrare che neppure questo periodo piccolissimo è necessario occorrerebbe che le viti continuassero a vegetare.

Gli esperimenti fatti dal Grandori a questo riguardo dicono qualche cosa di più avendo egli dimostrato che le estivanti a Pedara diventano senz'altro ibernanti, mentre allevate artificialmente in ambiente opportuno si sviluppano senza ibernamento.

* * *

V. Dopo aver visto le radicicole trasformarsi in gallicole c' è sempre restata in mente l'idea che potesse verificarsi anche il caso inverso, almeno in condizioni straordinarie. Per togliere il dubbio, abbiamo l'inverno scorso, allevato in serra calda, dentro cassette, delle viti europee che a tempo opportuno, quando le fronde erano già ben sviluppate, abbiamo portate a Spadafora presso Messina. Si tentò di infettarle con migliaia e migliaia di neonate d'uovo d'inverno, ma non si riuscì.

Così anche il tentativo di fare attecchire le neogallicole con carattere di gallicole è fallito, ancorchè la vegetazione della pianta fosse anticipata di un mese e più.

Successivamente il dott. Topi osservava ripetutamente che un numero esiguo di neogallicole-gallicole si trovava fisso alle radici nel vigneto sperimentale di Spadafora, e una volta ve ne trovava anche una che aveva già fatto la muta. Naturalmente non si poteva sapere se vi fosse andata prima o dopo di aver fatta la muta, molto più che nel vigneto le fillossere gallicole avevano quasi occupato tutto lo spazio occupabile, e in enorme quantità le giovani giravano qua e là evidentemente in cerca di un punto adatto per fissarsi. Queste osservazioni ci incitarono a farne molte altre, dalle quali è risultato quanto segue:

1°) In un caso abbiamo trovato anche noi sulle radici una gallicola che aveva fatto la prima muta, essa però non era fissata.

2°) Centinaia di prime spoglie furono esaminate senza mai trovarvi alcuna spoglia di neogallicola-gallicola.

3°) I capillari di viti europee in vasi vennero ravvolti in foglioline su cui erano salite moltissime neogallicole-gallicole per produrvi le galle; un piccolissimo numero di neogallicole arrivarono a fissarsi sulle capillari, producendovi un principio di nodosità, poi morirono e le nodosità restarono piccine piccine; le viti non si infettarono.

4°) In capsule di Petri, nel luglio scorso, tra centinaia e centinaia di neogallicole-gallicole, qualcuna si fissò sulle radici, ma poco dopo morì; soltanto due arrivarono a far la muta, ma subito dopo morirono senza essersi fissate (fenomeno osservato anche dal Grandori). Una di queste due gallicole, dopo la prima muta, aveva le setole lunghe 150 μ, l'altra 163 μ circa, ossia, come le gallicole solite nello stesso stadio.

A quest'epoca le neoradicicole dopo la prima muta hanno le setole del rostro lunghe da 183 a 204 μ e più, mentre in maggio le avevano lunghe soltanto 163 μ circa.

Le ibernanti dopo la prima muta acquistano un rostro lungo 238 μ (ricordiamo, come diremo più avanti, che vivono quasi tutte sulle radici grosse).

Considerando tutti questi fini particolari, tende a tornare a galla un'opinione già da noi accennata, che cioè nella cortezza del rostro si debba forse ricercare la ragione per cui le gallicole non possono adattarsi a vivere sulle radici; presumibilmente la cortezza del rostro non impedirebbe per se stessa alle gallicole di nutrirsi sulle radici, ma non arriverebbe a indurre quel grado di irritazione che è necessario per la produzione delle nodosità e delle tuberosità. L'allungarsi del rostro delle neonate dalla primavera all'estate, esprimerebbe, a nostro avviso, un adattamento mirabile, adattamento non acquisito dall'individuo, ma ereditario. Purtroppo con queste argomentazioni non armonizza bene il fatto che vi sono d'estate e di autunno neogallicole-radicicole col rostro relativamente corto, più corto di quello delle neogallicole-gallicole dopo la prima muta, esse però dopo la prima muta, per quanto abbiamo finora constatato, lo hanno sempre alquanto più lungo. Questa differenza è tuttavia molto piccola e forse non è sufficiente a spiegare il fenomeno che deve essere più complesso.

VI. È fuor di dubbio che le fillossere neogallicole con caratteri di radicicola sono al massimo grado infettanti; si direbbe che esse siano tormentate da maggior appetito delle neoradicicole. Questo fenomeno è forse subordinato alla circostanza che in complesso le uova di gallicole sono più piccole di quelle di radicicole, come pure le neogallicole-radicicole rispetto alle neo-

radicicole. Si tratta di differenze che non possiamo tradurre con misure, ma che ci paiono costanti: sembrerebbe perciò che le neogallicole nascessero meno fornite di tuorlo nutritivo e perciò sarebbero più presto tormentate dalla fame. Le stesse viti europee si infettano colle galle più che colle uova tolte dalle radici. La infezione colle uova tolte dalle radici, ha dato molto minor risultato sulla *Riparia Rupestris* 3309 e 101-14 che sulle viti europee.

***

VII. Si può studiare, come abbiamo fatto noi ed altri, la fillossera della vite per anni ed anni, senza acquistare un'idea della vivacità delle forme alate; sembra che sia il caldo più o meno umido che le mette in moto, fa loro spiccare il volo, le fa perfino volar via dal vaso in cui le raccogliamo, le fa ovificare molto frequentemente e prontamente e favorisce così la comparsa sulle corteccie o nelle fenditure di esse, di innummerevoli sessuati. Solo dopo aver osservato le alate in queste condizioni si acquista la certezza che tutto il ciclo della fillossera si compie sulla vite, escludendo l'ipotesi del passaggio ad altra pianta, ipotesi che la grande morìa di alate da tanti autori e anche da noi osservata, ci aveva fatto per un momento formulare.

Lo spettacolo della grande vivacità delle alate fu osservato da noi in serra a Fauglia, e dal dott. Topi e da uno di noi, quest'anno per la prima volta anche in aperta campagna, in Sicilia. Su di esso riferirà in modo speciale il dott. Topi, il quale ha osservato che più del 50 % deponevano uova.

***

VIII. Si ritiene generalmente che le fillossere compiano una migrazione dalle radici più superficiali verso le più profonde, quando si mettono in ibernamento, ed una nuova migrazione in senso contrario all'epoca del risveglio. Queste migrazioni, almeno da noi, non si verificano. Sulle viti europee si possono trovare ibernanti tanto sulle radici grosse che sulle piccine, a tutte le profondità, per tutto il tempo dell'ibernamento; sulle radici sottili stanno alla superficie col rostro infitto nei tessuti della pianta, e le zampe ripiegate sotto al corpo; sulle radici più grosse ove gli strati più esterni della corteccia si distaccano, stanno al disotto della corteccia che si sfoglia, non sempre fissate per mezzo del rostro. (Il rostro può essere circondato o no da quello strato di sostanza particolare che ha descritto il Petri nella fillossera in via di sviluppo). Su quelle viti americane resistenti, le cui radici grosse non vengono affatto attaccate (come p. es. la Du Lot) le ibernanti sono molto poche (talvolta mancano del tutto), e si riscontrano sulle poche nodosità che sopravvivono durante l'inverno e che possono essere più o meno vicine alla superficie.

In primavera principia il risveglio prima che la pianta abbia cominciato ad emettere nuove radici; le fillossere che escono dal riposo invernale o non

si spostano affatto, o si spostano pochissimo, si fissano poco lungi dal punto ove avevano passato l'inverno, e vi maturano producendo tuberosità.

Tutte le ibernanti che sopravvivono, diventano, come sopra si è detto, madri attere virginopare. Mentre ha luogo questa prima generazione è avvenuta nella pianta l'emissione di radichette nuove. Per lo più su queste si portano le prime neonate dell'anno e vi producono le prime nodosità le quali dunque succedono alle prime tuberosità annuali. Questa migrazione delle neonate in cerca di alimento non è però caratteristica della generazione primaverile, ma si verifica in tutte le generazioni.

Una volta fissate non si spostano più se non eccezionalmente. Migrano invece le ninfe.

* * *

IX. Le nostre osservazioni precedenti, relative alla maniera di produzione delle galle per parte della fillossera ci avevano fatto ammettere la possibilità delle punture in cerchio, senza permetterci di dimostrarla. Questa dimostrazione ci è stata possibile ora prendendo in esame non le Du Lot, come facevamo precedentemente, ma le fogliolino delle altre viti americane, suscettibili di galle. Mantenendo vive alcuni giorni in camera umida foglioline su cui eransi di recente attaccate neogallicole-gallicole, abbiamo potuto vedere con tutta chiarezza che esse pungono in punti differenti disposti in cerchio. L'osservazione del fenomeno era facilitata dal fatto che le galle iniziate restavano aperte per la mancanza di accrescimento della foglia. Le varie punture si seguono ad intervalli lunghi alcune ore (in un giorno si notano tre o quattro posizioni differenti di una stessa fillossera).

Matematica. — *Sulla formula integrale di Fourier.* Nota di Giuditta Graziani, presentata dal Socio V. Volterra.

Il dott. L. Orlando, in una Nota pubblicata nel vol. XVII dei Rendiconti della R. Accademia dei Lincei, fa osservare che nel trattato di fisica matematica di Riemann-Weber (1) è contenuto quanto basta per asserire che la formula integrale di Fourier si può considerare stabilita quando sia stabilita la formula preliminare

$$(1) \qquad \int_0^\infty d\alpha \int_a^\infty \psi(\lambda) \cos \alpha\lambda \, d\lambda = 0 \qquad (a > 0);$$

e, riconoscendo esatta una critica che il sig. Pringsheim (2) fa al procedi-

(1) *Die partiellen Differentialgleichungen der mathematischen Physik.* V. il secondo capitolo del primo volume.

(2) Articolo sull'integrale di Fourier inserito nei Jahresberichte der deutschen Mathematikervereinigung (B. XVII, 1907).

mento seguìto dal Weber, dimostra in modo rigoroso e semplice che la formula (1) è valida quando la funzione $\psi(\lambda)$ soddisfa a questa condizione:

I. $\psi(\lambda)$ è, da un certo punto in poi, monotòna e tende a zero per $\lambda = \infty$.

Dunque possiamo dire senz'altro che la formula integrale di Fourier

$$\frac{1}{\pi}\int_0^\infty d\alpha \int_{-\infty}^\infty \psi(\lambda)\cos\alpha(\lambda - x)\,d\lambda = \psi(x) \tag{2}$$

è valida quando è verificata la I e quando $\psi(\lambda)$ soddisfa inoltre alle seguenti condizioni:

II. $\psi(\lambda)$ ha in ogni finito intervallo un numero finito di massimi e di minimi;

III. $\psi(\lambda)$ può in singoli punti diventare infinita purchè relativamente a tali punti si conservi la convergenza dell' integrale

$$\int \psi(\lambda)\,d\lambda$$

(esteso, si capisce, a limiti finiti);

IV. in caso di discontinuità si deve intendere

$$\psi(\lambda) = \frac{\psi(\lambda+0)+\psi(\lambda-0)}{2}.$$

Infatti, quando la funzione $\psi(\lambda)$ verifica le condizioni II, III e IV essa ci rappresenta la funzione arbitraria nel *teorema di Dirichlet.* Allora se consideriamo l' integrale

$$\Phi = \int_0^\infty d\alpha \int_a^b \psi(\lambda)\cos\alpha\lambda\,d\lambda,$$

è evidente che possiamo scrivere

$$\Phi = \lim_{\mu=\infty}\int_0^\mu d\alpha \int_a^b \psi(\lambda)\cos\alpha\lambda\,d\lambda\,;$$

e quando μ si mantenga finito si può invertire l'ordine d' integrazione e sarà

$$\int_0^\mu d\alpha \int_a^b \psi(\lambda)\cos\alpha\lambda\,d\lambda = \int_a^b \psi(\lambda)\,d\lambda \int_0^\mu \cos\alpha\lambda\,d\lambda = \int_a^b \psi(\lambda)\frac{\sin\mu\lambda}{\lambda}\,d\lambda$$

e quindi

$$\Phi = \lim_{\mu=\infty}\int_a^b \psi(\lambda)\frac{\sin\mu\lambda}{\lambda}\,d\lambda\,,$$

e dal teorema di Dirichlet si ha subito

$$(3)\qquad \lim_{\mu=\infty}\int_a^b \psi(\lambda)\frac{\sin\mu\lambda}{\lambda}d\lambda =$$

$$= \frac{1}{\pi}\int_0^\infty d\alpha\int_a^b \psi(\lambda)\cos\alpha\lambda\, d\lambda = 0 \qquad \text{per } a\,, b > 0$$

$$= \tfrac{1}{2}[\psi(+0)+\psi(-0)]\quad a>0, b<0$$

$$= \tfrac{1}{2}\psi(+0) \qquad a=0<b$$

$$= \tfrac{1}{2}\psi(-0) \qquad a<0=b\,;$$

ma il valore di Φ non dipende dal valore di b ma dal suo segno, quindi supponendo $a>0$, sarà

$$(3')\qquad \Phi = \int_0^\infty d\alpha\int_a^\infty \psi(\lambda)\cos\alpha\lambda\, d\lambda$$

quando $\psi(\lambda)$ sia tale che il secondo membro di questa formula abbia significato.

Se si dimostra che è

$$(4)\qquad \lim_{b=\infty}\int_0^\infty d\alpha\int_a^b \psi(\lambda)\cos\alpha\lambda\, d\lambda = \int_0^\infty d\alpha\int_a^\infty \psi(\lambda)\cos\alpha\lambda\, d\lambda = 0$$

per un valore positivo di a, resta stabilito che il secondo membro della formula (3′) ha un significato. Ora, ammesso che sia $a>0$ è condizione sufficiente per la validità della (3′) la condizione I, e questo lo dimostra il dott. Orlando nella Nota citata. Con osservazioni analoghe a queste usate per il caso di b che tende all'∞, si può trattare il caso di a che tende a $-\infty$.

Infine si stabilisce la formula

$$(5)\qquad \frac{1}{\pi}\int_0^\infty d\alpha\int_{-\infty}^\infty \psi(\lambda)\cos\alpha\lambda\, d\lambda = \tfrac{1}{2}[\psi(+0)+\psi(-0)]\,,$$

che equivale a tutte le formule (3) purchè si ponga $\psi(\lambda)=0$ in ogni punto esterno ai limiti $a\,,b$. Se si sostituisce $(\lambda - x)$ in luogo di λ nella formula (5) e in caso di discontinuità si intende per $\psi(x)$ la media aritmetica fra $\psi(x+0)$ e $\psi(x-0)$, si ottiene

$$(6)\qquad \frac{1}{\pi}\int_0^\infty d\alpha\int_{-\infty}^\infty \psi(\lambda)\cos\alpha(\lambda - x)\, d\lambda = \psi(x)$$

che è precisamente la formula integrale di Fourier.

Ma ciò che noi vogliamo far rilevare è che non solo le funzioni *monotòne* o *quasi-monotòne*, come abbiamo già detto e come afferma il signor Pringsheim, sono rappresentabili con la formula (6), ma anche altre funzioni.

Supponiamo, per esempio, che si ponga

$$\Psi(\lambda) = \sum_{\nu} \psi_{\nu}(\lambda) + \sum_{\mu} R_{\mu}(\lambda) \tag{7}$$

dove le $\psi_{\nu}(\lambda)$ verifichino la condizione I e le $R_{\mu}(\lambda)$ siano tali che

$$\int_a^{\infty} |R_{\mu}(\lambda)| \, d\lambda$$

sia convergente; questa funzione $\Psi(\lambda)$ si può rappresentare con la formula integrale di Fourier. Notiamo intanto che ogni funzione $\psi_{\nu}(\lambda)$ si può rappresentare mediante la formula integrale di Fourier e quindi anche la loro somma sarà rappresentabile con la stessa formula, poichè, come è noto, la somma degli integrali è uguale all'integrale della somma.

Resta a vedersi che cosa succede delle altre funzioni $R_{\mu}(\lambda)$ quando, come abbiamo detto, sia

$$\int_a^{\infty} |R_{\mu}(\lambda)| \, d\lambda \qquad \text{convergente.}$$

Quando ciò si verifichi possiamo scrivere senz'altro (¹)

$$\int_0^{\omega} d\alpha \int_0^{\infty} R_{\mu}(\lambda) \cos \alpha\lambda \, d\lambda = \int_a^{\infty} R_{\mu}(\lambda) \, d\lambda \int_0^{\omega} \cos \alpha\lambda \, d\lambda \, ;$$

ma è

$$\int_0^{\infty} d\alpha \int_a^{\infty} R_{\mu}(\lambda) \cos \alpha\lambda \, d\lambda = \lim_{\omega=\infty} \int_0^{\omega} d\alpha \int_a^{\infty} R_{\mu}(\lambda) \cos \alpha\lambda \, d\lambda =$$

$$= \lim_{\omega=\infty} \int_a^{\infty} R_{\mu}(\lambda) \, d\lambda \int_0^{\omega} \cos \alpha\lambda \, d\lambda = \lim_{\omega=\infty} \int_a^{\infty} R_{\mu}(\lambda) \frac{\sin \mu\lambda}{\lambda} \, d\lambda$$

e per il teorema di Dirichlet (sempre quando $R_{\mu}(\lambda)$ soddisfi alle condizioni di Dirichlet) si può scrivere

$$\int_0^{\infty} d\alpha \int_a^{\infty} R_{\mu}(\lambda) \cos \alpha\lambda \, d\lambda = 0 \qquad a > 0 \, ;$$

e questo basta come si è già detto, per stabilire che anche $R_{\mu}(\lambda)$ e quindi $\sum_{\mu} R_{\mu}(\lambda)$ si può rappresentare mediante la formula integrale di Fourier: quindi tutta l'espressione (7) è rappresentabile con la formula integrale di Fourier quando $\int_a^{\infty} |R_{\mu}(\lambda)| \, d\lambda$ sia convergente.

Una delle funzioni $\Psi(\lambda)$ alle quali non si potrebbe applicare nè il criterio di Weber, nè quello del sig. Pringsheim, è per es.:

$$\Phi(\lambda) = \frac{1}{\log (2 + \lambda^2)} - \frac{1}{\sqrt{1 + \lambda^2}} + \frac{\sin \lambda^2}{\lambda^2} \, .$$

(¹) Riemann-Weber, *Die partiellen Differentialgleichungen der mathematischen Physik*. Volume I, § 11.

Fisica. — *Sulle osservazioni sismiche* [1]. Nota del dott. A. Lo Surdo, presentata dal Socio Ròiti.

Condizioni alle quali debbono soddisfare i sismografi per registrare l'accelerazione sismica.

Abbiamo rilevato recentemente l'importanza di determinare l'accelerazione sismica come la causa immediata del moto impresso alla massa inerte del sismografo [2]; ed ora ci proponiamo di ricercare se sia possibile che un sismografo registri direttamente l'accelerazione anzichè, come si è tentato di fare finora, lo spostamento del suolo.

Indichiamo con a lo spostamento della massa dalla sua posizione di riposo, con Ω l'accelerazione $-x''$ sulla componente x dello spostamento del suolo, e scriviamo l'equazione del moto sotto la forma:

$$a'' + 2\alpha a' + \beta^2 a = \Omega . \tag{1}$$

Le costanti α e β hanno un significato ben definito.

L'accelerazione della forza antagonista per unità dello spostamento a è uguale a β^2, e quindi se le indicazioni del sismografo fossero esatte noi dovremmo avere:

$$\beta^2 a = \Omega .$$

Dobbiamo dunque ricercare le condizioni più opportune affinchè lo spostamento della massa dalla posizione di riposo differisca in ogni istante il meno possibile da quello corrispondente al valore dell'accelerazione sismica Ω, cioè da $\frac{\Omega}{\beta^2}$.

Sia τ un intervallo di tempo abbastanza piccolo perchè si possa ritenere che Ω varii linearmente di una quantità w, cioè che il tratto di curva corrispondente all'intervallo di tempo τ sia rettilineo, e potremo porre:

$$\Omega = \Omega_0 + \frac{w}{\tau} t$$

per cui la nostra equazione diventa:

$$a'' + 2\alpha a' + \beta^2 a = \Omega_0 + \frac{w}{\tau} t . \tag{2}$$

[1] Lavoro eseguito nel Laboratorio di Fisica del R. Ist. di Studî super. di Firenze.
[2] Nuovo Cimento, serie 5ª, vol. XVIII, fasc. luglio-agosto 1909.

L' integrale generale di questa equazione lineare del secondo ordine risulta costituito dalla somma di due parti:

1°) un integrale particolare dell'equazione completa;

2°) la funzione complementare, ossia l'integrale generale dell'equazione ridotta omogenea.

Introduciamo nella (2) il simbolo operatore $D = \frac{d}{dt}$ che si può trattare come una quantità algebrica [1], ed essa prende la forma:

$$(D^2 + 2\alpha D + \beta^2)\, a = \Omega_0 + \frac{w}{\tau}\, t,$$

dalla quale si ricava:

$$a = \frac{1}{D^2 + 2\alpha D + \beta^2}\left(\Omega_0 + \frac{w}{\tau}\, t\right).$$

Sviluppando poi in serie $\frac{1}{D^2 + 2\alpha D + \beta^2}$, e facendo le opportune eliminazioni si ottiene:

$$a = \frac{1}{\beta^2}\left(1 - \frac{2\alpha}{\beta^2}\, D\right)\left(\Omega_0 + \frac{w}{\tau}\, t\right)$$

cioè

$$a = \frac{1}{\beta^2}\left(\Omega_0 + \frac{w}{\tau}\, t - \frac{2\alpha}{\beta^2}\frac{w}{\tau}\right) \tag{3}$$

che è un integrale particolare della (2).

La funzione complementare è l'integrale generale dell'equazione:

$$a'' + 2\alpha a' + \beta^2 a = 0\,.$$

Questo integrale rappresenta il moto proprio del sistema oscillante, e, com'è noto, prende diverse forme secondo che l'equazione caratteristica ammette due radici immaginarie, una doppia reale, o due reali e distinte. Il moto quindi è oscillatorio di ampiezze successive decrescenti:

$$a = e^{-\alpha t}\left[A_1 \cos\sqrt{\beta^2 - \alpha^2}\, t + B_1 \operatorname{sen}\sqrt{\beta^2 - \alpha^2}\, t\right] \tag{4}$$

se $\beta^2 > \alpha^2$; crescendo lo smorzamento, il pseudo periodo $T_1 = \frac{2\pi}{\sqrt{\beta^2 - \alpha^2}}$ va aumentando finchè il moto non diviene aperiodico:

$$a = A_2\, e^{-\alpha t}\left[1 + B_2\, t\right] \tag{5}$$

[1] Vedi A. Russell Forsyth, *Trattato sulle equazioni differenziali*. Traduzione del dott. Arbicone (Livorno, ediz. Giusti), pp. 35 a 40.

il che si ha quando $\beta^2 = \alpha^2$. Continuando a crescere lo smorzamento, il moto, ancora aperiodico:

$$(6) \qquad a = e^{-\alpha t}\left[A_3\, e^{+\sqrt{\alpha^2-\beta^2}\,t} + B_3\, e^{-\sqrt{\alpha^2-\beta^2}\,t}\right]$$

(per $\beta^2 < \alpha^2$), diviene sempre più lento.

È evidente il vantaggio che si può ricavare mettendosi in condizioni tali che la funzione complementare abbia la forma (5) cui corrisponde il moto critico, poichè allora la massa si avvicina alla posizione che le compete con moto aperiodico, il più rapidamente possibile.

Possiamo dunque ritenere che lo smorzamento critico sia il più conveniente, e stabiliamo perciò di fare $\alpha = \beta$.

Sommando la (3) e la (5) si ottiene l'integrale generale dell'equazione completa:

$$(7) \qquad a = A\, e^{-\beta t}(1 + Bt) + \frac{1}{\beta^2}\left(\Omega_0 + \frac{w}{\tau}\, t - \frac{2}{\beta}\frac{w}{\tau}\right).$$

Le condizioni iniziali siano:

$$a = \frac{\Omega_0}{\beta^2} \quad ; \quad \frac{da}{dt} = 0;$$

cioè si supponga che per $t = 0$ la massa si trovi ferma nella posizione alla quale corrisponde esattamente il valore Ω_0 dell'accelerazione in quell'istante; valga cioè il sistema di equazioni

$$\frac{\Omega_0}{\beta^2} = A + \frac{1}{\beta^2}\left(\Omega_0 - \frac{2}{\beta}\frac{w}{\tau}\right)$$

$$0 = -\beta A + BA + \frac{1}{\beta^2}\frac{w}{\tau}.$$

Da esso si ricavano i valori:

$$A = \frac{2}{\beta^3}\frac{w}{\tau} \quad , \quad B = \frac{\beta}{2},$$

che riducono la (7) alla forma:

$$(8) \qquad a = \frac{1}{\beta^2}\left(\Omega_0 + \frac{w}{\tau}\, t\right) + \frac{1}{\beta^2}\frac{w}{\tau}\left[\left(\frac{2}{\beta} + t\right)e^{-\beta t} - \frac{2}{\beta}\right].$$

Osserviamo che la espressione contenuta nel secondo membro si compone di due parti: la prima

$$(9) \qquad \frac{1}{\beta^2}\left(\Omega_0 + \frac{w}{\tau}\, t\right)$$

darebbe in ogni istante lo spostamento che corrisponde esattamente al valore dell'accelerazione: essa quindi rappresenterebbe la soluzione idealmente perfetta del problema. E se noi vogliamo che la massa segua il più da vicino possibile questo moto, dovremo fare in modo che la seconda parte:

$$\frac{1}{\beta^2}\frac{w}{\tau}\left[\left(\frac{2}{\beta}+t\right)e^{-\beta t}-\frac{2}{\beta}\right] \tag{10}$$

abbia un valore piccolissimo. Allora, evidentemente, β dev'essere tanto più grande per quanto più repentine sono le variazioni di Ω, cioè per quanto più grande è il valore di $\frac{w}{\tau}$.

È bensì vero che aumentando β, diminuendo cioè il periodo proprio del sistema oscillante non smorzato $T=\frac{2\pi}{\beta}$, si viene a diminuire la sensibilità del sismografo ossia lo spostamento per unità di accelerazione che è dato da $\frac{1}{\beta^2}$; ma si vede subito che la parte perturbatrice (10) al crescere di β tende più rapidamente a zero che non lo spostamento idealmente perfetto (9) della massa.

Concludendo possiamo dire che *nei sismografi, quando si vuole che la registrazione rappresenti il più fedelmente possibile l'andamento dell'accelerazione sismica, bisogna che il periodo proprio del sistema oscillante sia il più piccolo possibile.*

Supponiamo ora Ω periodica e sviluppabile mediante la serie di Fourier:

$$\Omega=\Omega_0+\Omega_1 \operatorname{sen} 2\pi\left(\frac{t}{T}-\varepsilon_1\right)+\cdots+\Omega_n \operatorname{sen} 2\pi\left(\frac{nt}{T}-\varepsilon_n\right)+\cdots \tag{11}$$

La rapidità con cui varia ad ogni istante l'accelerazione corrispondentemente all'armonico n^{mo} è:

$$\left(\frac{d\Omega}{dt}\right)_n=\Omega_n\frac{2\pi n}{T}\cos 2\pi\left(\frac{nt}{T}-\varepsilon_n\right)$$

essa raggiunge valori tanto più grandi per quanto maggiore è il prodotto $\Omega_n\frac{n}{T}$. Quindi volendo che la registrazione rappresenti bene la (11), è necessario fare il periodo proprio di oscillazione del sismografo tanto più piccolo per quanto più grande è il prodotto $\Omega_n\frac{n}{T}$, cioè più importanti gli armonici elevati. Alla identica conclusione per questo caso speciale, avremmo potuto giungere anche applicando le considerazioni fatte da Cornu e da Blondel per gli oscillografi.

I sismologi, allo scopo di aumentare il più possibile la sensibilità fanno il periodo proprio dei sismografi molto grande. A dire il vero, si verrebbe a registrare esattamente lo spostamento del suolo qualora si potesse disporre di un sistema la cui sensibilità fosse infinitamente grande, cioè si disponesse di un corpo che al suolo non fosse collegato. Ma in pratica non è possibile andare oltre un certo limite nell'aumentare la sensibilità, e quindi le curve che si ottengono non rappresentano nè lo spostamento nè l'accelerazione.

Volendo che i sismografi registrino l'accelerazione, si va incontro ad una difficoltà per il fatto che, se si diminuisce il periodo proprio conformemente alle conclusioni cui siamo giunti, viene a diminuire anche la sensibilità. Contrariamente a quanto avviene in molti altri apparecchi registratori, come ad esempio gli oscillografi, nei sismografi la forza proporzionale alla quantità fisica che si vuol registrare dipende dalla massa materiale del sistema oscillante, quindi non è possibile evitare la diminuzione di sensibilità, senza modificare il periodo di questo. Ne consegue che nel caso nostro gli spostamenti della massa devono essere necessariamente molto più piccoli che nei sismografi ordinarî. Però siccome la parte mobile di un sismografo si può ridurre molto semplice è facile far sì che quei piccoli spostamenti non vengano alterati a causa delle imperfezioni meccaniche, inevitabili nei sistemi complicati. Ed allora si comprende facilmente come la mancanza di sensibilità possa venir compensata mediante l'applicazione di un fortissimo ingrandimento.

Non è quindi arrischiato l'affermare che in pratica si possa registrare l'accelerazione sismica mediante sismografi di piccolo periodo.

Chimica vegetale. — *Sull'origine e sulla funzione fisiologica dei pentosani nelle piante* [1]. Nota di C. Ravenna e O. Cereser, presentata dal Socio G. Ciamician.

Tra i principî immediati dei vegetali, i pentosani, tanto diffusi, costituiscono un gruppo di sostanze la cui origine e funzione, malgrado numerose ricerche eseguite in proposito, sono delle più incerte. Troppo lungo sarebbe accennare, anche sommariamente, a tutti gli studî fatti su tale argomento; d'altra parte, la copiosa letteratura è largamente citata in altri lavori [2]. Ci limiteremo quindi a ricordare le opinioni prevalenti tra i fitofisiologi, sulle questioni delle quali tratta la nostra presente ricerca.

(1) Lavoro eseguito nel laboratorio di chimica agraria della R. Università di Bologna.

(2) Grünhut, Zeitschr. analyt. Chem., (1901), 542; Stoklasa, Zeitschr. Zuckerind, in Böhmen, 23, pp. 291 e 387 (1899), (Czapek, Biochemie der Pflanzen, 1, 538); Calabresi, Le staz. sper. agr. it., 39, 69 (1906).

Secondo Tollens (1) i pentosani prenderebbero origine dagli idrati di carbonio complessi (amido e cellulosa) per ossidazione; sarebbero cioè prodotti di metamorfosi regressiva. Stoklasa (2) studiando i pentosani della barbabietola, suppone che essi derivino dal saccarosio. De Chalmot (3) fa osservare l'analogia tra le formole di struttura del glucosio e xilosio, e del galattosio e arabinosio per dedurne che glucosio e xilosio da una parte, galattosio e arabinosio dall'altra, devono derivare da idratazione della membrana cellulare.

Riguardo alla funzione fisiologica, il De Chalmot (4) osservò, nelle sue esperienze sull'orzo e sul mais, che la quantità di pentosani aumenta coll'età delle piante; che le parti giovani di una pianta sono più povere in pentosani delle parti adulte; che quindi i pentosani devono avere un ufficio nella formazione della sostanza scheletrica e forse nessun ufficio di materiale di riserva. Allo stesso risultato giunsero Goetze e Pfeiffer (5) sperimentando sul fagiuolo, il pisello e l'avena. Il De Chalmot osservò poi nella germinazione del *Tropaeolum*, una diminuzione di pentosani ciò che farebbe ritenere che, in tal caso, essi fungessero da sostanze di riserva. Schöne e Tollens (6), al contrario, trovarono che durante la germinazione all'oscuro dei semi d'orzo e di piselli, si ha un piccolo aumento nella quantità di tali sostanze.

Come si vede, adunque, la questione è lungi dall'essere chiarita; ci è sembrato perciò che non fosse privo di interesse iniziare una serie di ricerche, con metodo il più possibilmente rigoroso, miranti allo scopo di portare qualche contributo alla soluzione di essa.

Le nostre esperienze furono eseguite col fagiolo comune (varietà nana) ed abbiamo sempre operato sopra piante giovani e soltanto sulle foglie, trascurando di occuparci delle variazioni nel contenuto in pentosani coll'accrescimento delle piante.

La coltivazione venne fatta in due aiuole di m. 2 × 5, preparate nell'orto agrario annesso alla Scuola superiore di agraria dell'Università. La prima semina si fece in primavera e di quindici in quindici giorni si seminava di nuovo allo scopo di avere sempre a disposizione delle piante giovani.

Per il dosamento dei pentosani, fu seguìto il metodo di Tollens alla floroglucina e calcolato secondo le tavole di Tollens e Kröber, riportate dal König (7).

(1) Journal Landwirtschaft, 44, 171 (1896).

(2) Just's bot, Jahresbericht, 2, 181 (1899).

(3) Berichte chem. Gesell. 27, 3, 2722 (1894).

(4) Am. Chem. Journ., 15, 276 (1894); 16, 589 (1895), (Czapek, Biochemie der Pflanzen, 1, 543).

(5) Landw. Versuchstat., 47, 59 (1896).

(6) Journal für Landwirtschaft, 48, 349 (1901).

(7) J. König, *Die untersuchung landwirtschaftlich und gewerblich wichtiger Stoffe*, 3a ediz., pag. 1002.

Abbiamo cominciato le nostre esperienze collo studiare le variazioni che subiscono i pentosani nel decorso di una giornata e di una notte per assicurarci se esistesse o meno qualche relazione tra il contenuto nelle sostanze oggetto di ricerca e la funzione clorofilliana. A questo scopo ci siamo serviti di piante giovanissime alle quali però erano già caduti i cotiledoni e si operò sulle foglie primordiali in via di sviluppo. Da un certo numero di piante veniva staccata, al mattino, prima del levare del sole, una delle due foglie; si costituiva così un grupgo che veniva subito seccato in stufa di Gay-Lussac a 100°. Nel pomeriggio dello stesso giorno, si raccoglievano le foglie opposte e si seccavano immediatamente esse pure a 100° per evitare ogni ulteriore trasformazione. Il materiale veniva poi polverizzato quindi seccato di nuovo a 100°; nei due gruppi, infine, si determinavano i pentosani.

Una seconda serie di esperienze fu eseguita in modo simile al precedente, ma costituendo il primo gruppo di foglie nel pomeriggio ed il secondo all'alba del giorno successivo.

Nei due seguenti specchietti sono esposti i risultati ottenuti:

Prima serie.

Numero	Peso secco gr.		Peso floroglucide gr.		Pentosani per cento	
	mattina	sera	mattina	sera	mattina	sera
1	2,2164	2,2650	0,1386	0,1336	5,77	5,42
2	2,4010	2,4998	0,1524	0,1508	5,81	5.54
3	2.3538	2,7360	0,1280	0,1426	5,03	4,80
4	2,3792	2,5354	0,1270	0,1460	4,95	5,28
5	1,0313	1,5463	0,0576	0,0886	5,43	5,40

Seconda serie.

Numero	Peso secco gr.		Peso floroglucide gr.		Pentosani per cento	
	sera	mattina	sera	mattina	sera	mattina
1	2,3978	2,2722	0,1430	0,1421	5,46	5,75
2	2,1576	2,3450	0,1628	0.1332	6,94	5,24
3	2,1346	2,1252	0,1538	0,1224	6,00	5,33
4	2,5060	2,2530	0,1753	0,1448	6,40	5,92
5	2,8976	2,4740	0,1270	0,1602	4,04	5,93

Non si osservano dunque variazioni molto sensibili nel contenuto in pentosani durante le ore di insolazione; differenze notevoli risultano, al contrario, durante la notte; differenze che si manifestano in alcuni casi con diminuzioni, ma in altri con aumenti anche forti.

Per accertare meglio i risultati della seconda serie, abbiamo ripetuta l'esperienza anzichè su foglie intere, sopra mezze foglie nel modo seguente: raccoglievamo nel pomeriggio di giornate bene soleggiate, la metà delle foglie di un certo numero di piante tagliandole longitudinalmente nella di-

rezione della nervatura mediana; il mattino successivo si raccoglievano le altre metà rimaste attaccate alle piante, liberandole dalla nervatura. I due gruppi, come sempre, venivano appena raccolti, messi a seccare in stufa a 100°. Le determinazioni di pentosani diedero i risultati che appariscono qui sotto:

Numero	Peso secco gr.		Peso floroglucide gr.		Pentosani per cento	
	sera	mattina	sera	mattina	sera	mattina
1	2,6100	2,2046	0,1750	0,1188	6,12	4,99
2	1,3800	1,3396	0,0944	0,0854	6,41	6,03
3	1,9650	1,7380	0,1060	0,0930	5,04	5,02
4	2,6734	2,4086	0,1102	0,1116	3,83	4,28
5	1,7236	1,4408	0,0612	0,0828	3,43	5,43
6	2,1242	2,3932	0,0892	0,1000	3,95	3,91
7	2,1734	2,0602	0,0486	0,0944	2,23	4,30
8	2,3900	2,1170	0,1138	0,0914	4,43	4,05
9	2,4388	2,2200	0,1122	0,1042	4,26	4,37
10	2,7034	2,4908	0,1256	0,1498	4,30	5,50
11	2,4672	2,3134	0,1200	0,1490	4,49	5,92
12	2,3402	2,2258	0,1000	0.1087	4,00	4,57
13[1]	2,3818	2,0052	0,1096	0,1044	4,28	4,89

Si vede, nel precedente specchietto, che la quantità di pentosani in poche prove (3, 6 e 9) si è mantenuta pressochè costante durante la notte; in altre poche (1, 2 e 8) essa è diminuita e soltanto nella prima in modo notevole; nella maggior parte dei casi, invece, si sono avuti degli aumenti, alcuni dei quali (5, 7, 10 e 11) assai forti.

Da tutte le esperienze surriferite non appare quindi alcuna relazione diretta tra funzione clorofilliana e pentosani i quali devono provenire da sostanze preformate nelle piante.

Abbiamo perciò studiato come varii la quantità di pentosani, fornendo alle foglie, come elemento idrocarbonato, un idrato di carbonio semplice ed impedendo contemporaneamente la funzione clorofilliana. Lo zucchero sperimentato fu il glucosio ed abbiamo operato tenendo le foglie sia alla luce in atmosfera priva di anidride carbonica, sia al buio.

Per la prima serie di esperienze si formavano due gruppi di foglie costituiti ciascuno da una delle foglioline opposte di diverse foglie secondarie. La fogliolina apicale fu sempre trascurata perchè il contenuto in pentosani di essa è differente da quello di ciascuna delle foglioline opposte; queste ultime, invece, come ci risultò da varie prove, sono perfettamente paragonabili tra loro. Nel primo gruppo veniva determinata la quantità di pentosani al momento della raccolta; le foglioline che dovevano costituire il secondo gruppo, si lasciavano attaccate al relativo picciuolo, che veniva

[1] Per questa prova si costituirono i due gruppi non colle foglie primordiali, ma colle foglioline laterali delle foglie secondarie.

immerso in una soluzione acquosa contenente per litro:

Glucosio	gr.	20 —
Ca $(NO_3)_2$	"	1,00
KH_2PO_4.	"	0,25
$MgSO_4$	"	0,25
KCl	"	0,25
$FeCl_3$	traccie.	

Le foglie immerse venivano poste sotto una campana, dove l'aria poteva circolare privata dell'anidride carbonica per mezzo di un tubo ripieno di potassa applicato ad essa; la campana poi veniva fissata con mastice sopra un piatto di vetro, dopo aver introdotto nell'interno altra potassa destinata a trattenere l'anidride carbonica emessa per respirazione. La soluzione nella quale erano immersi i picciòli, si rinnovava ogni sera, per evitare il più possibile la fermentazione del glucosio.

Per la seconda serie di esperienze, si prepararono i due gruppi di fogglioline nello stesso modo: il primo gruppo si analizzò al momento della raccolta, ed il secondo venne posto coi picciòli in soluzione uguale alla precedente e si pose all'oscurità completa.

La durata del soggiorno in condizioni di esclusione della funzione clorofilliana, variò per la prima serie, dai quattro ai sei giorni; per la seconda, fu sempre di otto giorni.

Nei due quadri seguenti sono esposti i risultati ottenuti.

Prima serie.

Numero	Peso secco gr.		Peso floroglucide gr.		Pentosani per cento	
	primo gruppo	secondo gruppo	primo gruppo	secondo gruppo	primo gruppo	secondo gruppo
1	3,6534	3,6250	0,2016	0.2892	5,03	7,19
2	3,1236	3,0610	0,1820	0,2830	5,31	8.31
3	2.8922	2,8626	0,1530	0,2118	4,87	6,70
4	3,2866	3,2136	0,1952	0.3382	5,38	9,74
5	2,9574	3,0880	0 0926	0,2174	2,94	6,38
6	3,2720	3,4032	0,0992	0,2000	2,84	5.34
7	2,7710	2,6656	0,1352	0,1150	4,49	4,01
8	3,3702	3,3220	0,1220	0,1982	3,35	5,43

Seconda serie.

Numero	Peso secco gr.		Peso floroglucide gr.		Pentosani per cento	
	primo gruppo	secondo gruppo	primo gruppo	secondo gruppo	primo gruppo	secondo gruppo
1	2.9535	2.7114	0,1684	0,1738	5,25	5,86
2	2,3480	2,3018	0,1570	0,1606	6,15	6.39
3	3.4054	2,3344	0,1606	0,1812	4,39	7,09
4	2,9528	2,7366	0,1792	0,1846	5,54	6,13
5	3,4040	3,2208	0,1416	0,1950	3,84	5,53

Risulta che il glucosio determina un aumento nella quantità di pentazoni, nella maggior parte dei casi fortissimo, nelle prove alla luce; meno notevole per quelle al buio. Soltanto in una esperienza (la settima) alla

luce, si ebbe una lieve diminuzioue. Ciò ci fa supporre che sia più probabile, che non l'amido e la cellulosa, ma gli idrati di carbonio più semplici, come il glucosio, concorrano prevalentemente alla formazione dei pentosani, che sarebbe poi favorita dall'azione della luce.

A conferma dei risultati surriferiti, abbiamo voluto assicurarci che non si verificassero gli stessi aumenti, immergendo le foglie in una soluzione nutritiva priva di glucosio e facendole vivere per alcuni giorni alla luce, in atmosfera normale.

A tal fine abbiamo costituito i soliti due gruppi di foglie: nel primo, si determinò la quantità iniziale di pentosani; il secondo, immerso nella soluzione nutritiva simile alla precedente, ma senza glucosio, fu esposto alla luce solare ed all'aperto per quattro giorni, alla fine dei quali venne eseguita la stessa determinazione.

Le due esperienze seguenti dimostrano che pur essendosi verificati lievi aumenti, questi sono tuttavia trascurabili di fronte ai precedenti.

Numero	Peso secco gr.		Peso floroglucide gr.		Pentosani per cento	
	primo gruppo	secondo gruppo	primo gruppo	secondo gruppo	primo gruppo	secondo gruppo
1	1,8226	1,9790	0,1012	0,1200	5,18	5,61
2	1,7326	1,6936	0,1074	0,1126	5,77	6,20

Da ultimo abbiamo ricercato quale effetto produce, nei riguardi del contenuto in pentosani, l'esclusione della funzione clorofilliana e di qualsiasi altro alimento idrocarbonato.

A tal fine furono costituiti i due gruppi di foglie, sempre con foglioline opposte di foglie composte. Il primo gruppo fu analizzato al momento della raccolta; le foglioline del secondo furono immerse coi picciòli in una soluzione nutritiva completa, esclusivamente minerale e posta sotto una campana ove, con disposizione analoga a quella descritta precedentemente, l'assimilazione del carbonio era impedita. Le prove ebbero la durata di tre a cinque giorni, dopo di che, anche le foglie del secondo gruppo venivano analizzate.

Ecco i risultati di queste esperienze:

Numero	Peso secco gr.		Peso floroglucide gr.		Pentosani corrispondenti gr.		Pentosani per cento	
	primo gruppo	secondo gruppo	primo gruppo	secondo gruppo	primo gruppo	secondo gruppo	primo gruppo	secondo gruppo
1	2,2898	1,8106	0,1366	0,1160	0.1259	0,1076	5,50	5,94
2	2,1196	1,8350	0,1384	0, 330	0,1275	0,1227	5,99	6,70
3	2,1960	1,7210	0,1276	0,1076	0,1180	0,1002	5,37	5,82
4	2,2776	1,8208	0,1390	0,1088	0,1280	0.1013	5.63	5,60
5	2,1734	1,7434	0,1440	0,1076	0,1324	0,1003	6.10	5,76
6	2,3886	2,1432	0,1664	0,1456	0,1522	0.1339	6,37	6,22
7	2,5866	2.2251	0,1820	0,1470	0,1660	0,1351	6,42	6,09
8	2,8328	2,5074	0,1814	0,1442	0.1655	0,1326	5,83	5,28
9	2,2310	2,0434	0,1000	0,0602	0,0935	0,0583	4,20	2,85
10	1,7704	1,6196	0,0766	0,1006	0,0728	0,0941	4,11	5,80
11	2.9822	2.2168	0,1576	0,1628	0,1445	0,1490	4,84	6,75
12	3,1414	2,2744	0,1578	0,1840	0,1446	0,1678	4,60	7,35

Per l'interpretazione esatta delle esperienze suesposte, data la diminuzione notevole di peso subìta dalle foglie del secondo gruppo durante il soggiorno in atmosfera priva di anidride carbonica, non si può assegnare alcun valore alle percentuali in pentosani: ma soltanto dovrà essere preso in considerazione il confronto fra le quantità assolute di essi. Si osserva allora che in nove prove su dodici, si hanno notevoli diminuzioni nelle foglie in cui l'assimilazione del carbonio è stata impedita; in due (10 e 12), aumenti piuttosto forti; in una (11), aumento lieve.

Sembra quindi che, in generale, i pentosani possano venire utilizzati dalle piante e che forse assieme con altre funzioni, abbiano anche quella di sostanze di riserva.

Riassumendo, apparisce dalle nostre esperienze, quanto segue:

1. Nella pianta esaminata non si osservano variazioni notevoli in pentosani durante l'attività clorofilliana.

2. Durante la notte le variazioni sono notevoli, ma incostanti avendosi talora aumenti, talora diminuzioni.

3. Quando l'alimento idrocarbonato è rappresentato esclusivamente dal glucosio, somministrato alle foglie, i pentosani aumentano di molto, specialmente alla luce.

4. Quando alle foglie è impedita la funzione clorofilliana per un tempo alquanto prolungato, i pentosani diminuiscono.

Tutto ciò ci fa supporre che gli zuccheri semplici, più che gli idrati di carbonio complessi, abbiano parte preponderante nella formazione dei pentosani e che essi possano fungere da materiale di riserva quando le piante abbiano esaurito i principî più facilmente utilizzabili.

Chimica. — *Azione dell'idrossilammina libera sulla Cumarina* [1]. Nota di L. Francesconi e G. Cusmano, presentata dal Socio S. Cannizzaro.

Il sig. Th. Posner pubblica nel Berichte d. deut. chem. Gesell. (N. *42*, pag. 2523) una Nota con l'identico titolo, nella quale troviamo che, oltre a reclamare la priorità su questo argomento, egli *scopre un fondamentale errore* nelle esperienze che noi primi facemmo sul medesimo soggetto (Gazz. chim. it., 39, I, pag. 189).

Rileviamo, in primo luogo, che noi fummo determinati a studiare l'azione dell'idrossilammina sulla Cumarina, principalmente dai risultati delle nostre ricerche sulla Santonina [2], e non ostante che Tiemann e altri l'avessero già

[1] Lavoro eseguito nell'Istituto di chimica generale della R. Università di Cagliari.

[2] R. Acc. Lincei, vol. XIII, sem. 5 fasc. 2° e 4°; Gazz. chim. it., XXXVIII, 2° pag. 52.

tentata con esito negativo; d'altronde non si poteva prevedere che il Posner, che aveva sinora sperimentato detta azione soltanto sugli acidi e sugli eteri non saturi, intendesse di estendere il dominio delle sue ricerche anche a questo lattone.

Ma poichè i fatti da noi trovati, insieme con quelli che il Posner fa conoscere e che non ci giungono nuovi, sono esaurienti per il nostro fine precipuo, cioè per una *indagine sul comportamento comparativo delle diverse specie di lattoni di fronte all'idrossilammina*, che noi intendiamo di proseguire e ci riserviamo, non abbiamo alcuna difficoltà a lasciargli il campo libero. Rileviamo soltanto che il sig. Posner fa sapere ora, per la prima volta, che intende anch'egli di utilizzare questi studî per risolvere la questione della isomeria degli acidi Cumarinico e Cumarico.

Veniamo ora al preteso nostro errore. L'A. dice: « La diidrossilamminocumarina non esiste, ma è un miscuglio a parti eguali di triidrossilamminocumarina e di acido aminocumarico » !!

Il Posner, di certo, non ha letto la nostra Nota ma un sunto mal fatto; poichè altrimenti si sarebbe convinto che la diidrossilamminocumarina si forma ed è un composto definito e stabile, facile a prepararsi mettendosi nelle condizioni sperimentali da noi ben precisate; e ancora egli non ci avrebbe attribuito altri errori e inesattezze e si sarebbe avveduto che le formule che dà per dimostrate, erano state prese in considerazione anche da noi e che solo riserbavamo ad un ulteriore studio la scelta tra di esse e le altre probabili allo stato delle nostre ricerche.

Ma al fine di mettere meglio in evidenza la verità della nostra asserzione e dimostrare, inoltre, che la differenza dei risultati ottenuti dal Posner, devesi all'avere egli mutato le condizioni dell'esperienza, abbiamo ripetuto comparativamente le esperienze nostre e le sue e in questa circostanza abbiamo trovato dei nuovi fatti, pure interessanti, che parlano a nostro favore e meritano di essere riferiti.

Parte sperimentale.

Anzitutto riassumiamo quanto dicemmo nella Nota precedente sulla preparazione e proprietà della diidrossilamminocumarina: « La Cumarina reagisce facilmente a temperatura ambiente (oscillante tra 15° e 25°) e dopo due o tre giorni incomincia a cristallizzare il prodotto della reazione, la cui separazione si completa nel termine di cinque o sei giorni. Si raccoglie su filtro alla pompa, si lava ripetutamente con alcool metilico, si fa digerire per un giorno in etere solforico, si lava, si filtra e si secca nel vuoto. Si decompone a 129°. Ricristallizzato dall'alcool concentrato si decompone a 130°-131°.

Le analisi si fecero sul prodotto della reazione, semplicemente polverizzato, fatto digerire con acqua, raccolto sotto pressione, lavato con acqua,

alcool ed etere (non cristallizzato dall'alcool come ritiene il Posner) e seccato nel vuoto su acido solforico ».

Di- e Tri-idrossilamminocumarina (Esperienze comparative). — Si è preparata una soluzione di idrossilammina libera, nel modo indicato dal sig. Th. Posner, cioè sciogliendo gr. 56 di cloridrato d'idrossilammina in 320 cc. di alcool metilico, gr. 18,4 di sodio in cc. 200 di alcool metilico e mescolando le due soluzioni a caldo. Separato il cloruro di sodio, dopo aver raffreddato fortemente, si è diviso il liquido in due parti e in ognuna si sono sciolti a freddo gr. 20 di Cumarina. Una delle soluzioni si è lasciata alla *temperatura ambiente* (25° in media) e l'altra si è messa *fra il ghiaccio* (come fa il Posner).

Quest'ultima, dopo circa 18 ore ha principiato a separare una sostanza bianca; l'altra ha dato un precipitato, pure bianco, solo dopo poco più di due giorni. Ambedue sono state abbandonate alle rispettive temperature ancora un paio di giorni per far completare le reazioni; poi si sono raccolti i precipitati alla pompa, lavandoli con alcool metilico. Dopo essiccamento nel vuoto su acido solforico in luogo freddo e oscuro sono stati pesati. Quello del Posner raggiungeva i gr. 25, il nostro gr. 18. Il primo si decomponeva a 119° circa, il secondo (comparativamente) a 129°-130°. Sono stati, poi, lavati con acqua, alcool metilico ed in fine con etere e di nuovo tenuti nel vuoto sino a costanza di peso. Il punto di decomposizione del prodotto del Posner salì allora a 123° e del nostro a 131°. Le sostanze osservate al microscopio sembravano abbastanza omogenee, specialmente la nostra.

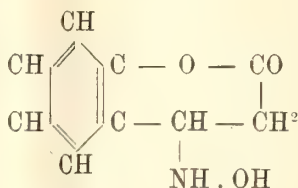
Questa dà una soluzione acquosa *neutra*, l'altra *alcalina*. Poichè l'amino acido ha reazione anfotera, questo è il primo dei molti fatti che, oltre alla costanza del punto di fusione, parlano contro la supposizione del Posner; e invero, se il nostro composto fosse un miscuglio di tri-idrossilamminocumarina e di aminoacido, la reazione della soluzione acquosa *dovrebbe essere alcalina*. Ambedue i composti sono solubili in carbonato sodico. La diidrossilamminocumarina si scioglie a freddo in un terzo di meno di acido cloridrico diluito che non la triidrossilammoincumarina, e le due soluzioni lasciate a sè si colorano separando un olio e poi cristalli di cumarina.

Le due sostanze, dopo essiccamento nel vuoto su acido solforico, sono state messe contemporaneamente alla stufa a 100°. La sostanza descritta dal Posner subito ha cominciato ad imbrunire, mentre l'altra rimaneva inalterata. Dopo breve tempo, la prima si è mutata in un olio bruno dall'odore di fenolo: la sua decomposizione è avvenuta con violenza, poichè molta sostanza è distillata. La diidrossilamminocumarina, invece, nello spazio di due ore si è appena colorata, perdendo circa $^1/_{10}$ del suo peso.

Abbiamo inoltre fatto un *miscuglio a parti eguali* della tri-idrossilamminocumarina e dell'aminoacido e si è osservato per esso il seguente comportamento:

I°. Riscaldato lungamente a 100° si è decomposto come, all'incirca, il prodotto del Posner; riscaldato nel tubicino per punti di fusione, ha svolto gas a 123° e precisamente come quel composto (esperienza comparativa): — II°. *Conferisce all'acqua reazione alcalina.* — III°. La sua soluzione in acido cloridrico diluito si è ottenuta impiegando maggior quantità di reattivo che per sciogliere un egual peso di di-idrossilamminocumarina. Di più, tale soluzione, mediante neutralizzazione con carbonato sodico, *ha separato di nuovo l'aminoacido*, ed è a notare che si può anche alcalinizzare, sebbene non troppo, perchè quest'ultimo è poco solubile nel carbonato. Invece, da una soluzione cloridrica, fatta allo stesso modo, di diidrossilammino-cumarina, non si ottiene subito nessun precipitato.

Demolizione della diidrossilamminocumarina. — Monoidrossilamminocumarina.

```
        CH
  CH //  \ C — O — CO
    |     ||        |
  CH \\  / C — CH — CH²
        CH        |
                NH . OH
```

Trattando gr. 3 di diidrossilamminocumarina con cc. 10 di acido cloridrico fumante si è ottenuta, aiutando con qualche istante di riscaldamento, una soluzione limpida e incolora, la quale, però, di lì a pochi minuti ha principiato a separare un prodotto bianco in minuti aghetti. Questo, dopo alcune ore, fu raccolto sotto pressione e poi messo ad asciugare su acido solforico nel vuoto. Raggiunto il peso costante, si è accertato il suo rendimento: gr. 2,6.

Analisi.

I sost. gr. 0,1759; Cl gr. 0,02875

II sost. gr. 0,3351; N cc. 19,4 a 25° e 760 mm.

	Trovato °/₀	Calc. per $C^9H^9O^3N.HCl$
I Cl	16,34	16,44
II N	6,47	6,51

Il prodotto verso i 140° si va colorando e si decompone del tutto a 160° circa. Abbastanza solubile nell'acqua; riduce il liquido di Fehling a freddo. Ad escludere il dubbio che esso fosse un miscuglio a parti eguali di cloridrato di monoidrossilamminocumarina e di aminoacido, se ne è trattato un poco (1 gr.) con tant'acqua da mandarne in soluzione la maggior parte: il residuo raccolto e seccato manteneva i caratteri del cloridrato descritto. Se si avesse avuto da fare con quel miscuglio, il residuo avrebbe dovuto essere aminoacido, il quale se pur dà cloridrato, lo dà facilmente decomponibile con acqua.

La soluzione acquosa del cloridrato di monoidrossilamminocumarina riscaldata, si colora fortemente e tramanda odore viroso; se però, si porta a secco si può constatare che non tutto il prodotto si è decomposto.

Trattata con carbonato sodico, in quantità calcolata, separa un olio che si colora istantaneamente in bruno e con il tempo dà aghi di cumarina. Detto olio di fresco preparato, si *ridiscioglie facilmente* in acido cloridrico.

Le acque madri cloridriche della preparazione del cloridrato le quali, a differenza della soluzione acquosa di esso, si mantennero incolore, furono portate a secco a b. m., e il residuo estratto ripetutamente con ligroina: questa asportò molta cumarina lasciando indietro del cloridrato d'idrossilammina misto a una resina bruna.

Il prodotto del Posner, trattato con acido cloridrico nelle proporzioni usate per l'altro, dà un miscuglio del cloridrato della monoidrossilammino-cumarina e di cloridrato d'idrossilammina, che si possono separare, aggiungendo ancora acido cloridrico concentrato, dove il primo è poco solubile.

Risulta, pertanto, provato all'evidenza: Che la cumarina reagisce con l'idrossilammina libera sommandone a 0° tre molecole per dare il composto del Posner fus. 123°. Alla temperatura ordinaria (20°-25°), cioè nelle condizioni nelle quali la Santonina aggiunge al suo legame lattonico una molecola di idrossilammina, essa somma, invece, due molecole, per dare la nostra diidrossilamminocumarina, fus. 130°-131°. Alla temperatura di ebollizione dell'alcool metilico, o si riottiene inalterata o dà il prodotto di riduzione della monoidrossilammina, cioè l'acido amido-idrocumarico [1].

La tri-idrossilamminocumarina è poco stabile: a 100° si decompone profondamente; a temperatura ordinaria nel vuoto su acido solforico si colora e si decompone. Riscaldata in soluzione alcoolica elimina subito idrossilammina e si trasforma nella diidrossilammina e quindi nell'acido amino idrocumarico.

La diidrossilamminocumarina è, invece, assai più stabile. Fonde costantemente a 130°-131°. Tenuta per *un anno* a secco, a temperatura ordinaria e alla luce diffusa si mantenne incolora. A 100° non si decompone profondamente, ma probabilmente si disidrata, mantenendosi incolora. Cristallizza inalterata per rapida soluzione e raffreddamento dall'alcool; perciò, com'era facile prevedere, è un composto ben definito e tutt'altro che un miscuglio.

Con acido cloridrico concentrato entrambe, eliminando tutta l'idrossilammina unita al gruppo carbonilico, dànno la monoidrossilamminocumarina, la quale probabilmente è il composto oleoso che si separa dal cloridrato con

[1] Detto acido, ripetiamo, ha il p. f., o meglio di decomposizione, variabile con la rapidità del riscaldamento .Fonde a 208°, ma riscaldando rapidamente, anche a 215° (il Posner trova 214°). Di più, noi abbiamo ben rilevato la sua solubilità *stentata* nei carbonati, che parla perciò a favore di una formola salina.

gli alcali e che poi si decompone, almeno in parte, in idrossilammina e cumarina.

Come si vede, i fatti che noi annunciammo e la giustezza delle nostre equazioni sono del tutto avvalorate dalle nuove esperienze; non ci rimane, pertanto che esprimere la nostra meraviglia e lamentare che il sig. Posner, volendo fare un lavoro di revisione e di critica, non abbia creduto necessario di leggere attentamente la nostra Nota originale.

Chimica. — *Sulla esistenza di un glucoside nell'olivo* [1]. Nota del dott. B. L. Vanzetti, presentata dal Socio G. Körner.

La ricerca di sostanze aventi natura di glucoside nelle varie parti dell'olivo (foglie, frutti, corteccia, radici) fu intrapresa dai molti chimici che si occuparono dello studio del materiale di ricambio di questa pianta; tale ricerca era tanto più interessante, in quanto che non s'era mai riusciti a separare il principio attivo della pianta stessa, le cui varie parti si somministravano da tempo, decotte, per la loro nota azione contro le febbri. Finora però tali ricerche rimasero senza risultato e nonchè isolare prodotti di natura glucosidica, non si riuscì nemmeno a constatarne con certezza l'esistenza.

Nel frattempo fu oggetto di studio l'*olivile*, che si ricava, com'è noto, dalla gomma di ulivo, prodotto anormale di secrezione della suddetta pianta. L'olivile per la sua natura chimica si avvicina ai derivati coniferiglici [2], e secondo una ipotesi emessa già nel 1888 da G. Körner [3], dovrebbe considerarsi come un probabile prodotto di decomposizione e di condensazione del glucoside cercato.

Nel settembre dello scorso anno fu presentata alla Accademia di scienze di Parigi una Nota di Em. Bourquelot e di J. Vintilesco intitolata: *Sur l'*oleuropéine, *nouveau principe de nature glucosidique de l'olivier* [4]; in essa è detto che, applicando agli estratti di varie parti dell'ulivo il metodo biochimico di Bourquelot [5] (azione dell'emulsina), si può svelare la presenza di un glucoside idrolizzabile. Inoltre, avendo essi ottenuto mediante idrolisi con acidi, la conferma della esistenza di uno zucchero riduttore destrogiro (destrosio?), credettero di aver dimostrata la presenza di un glucoside

(1) Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chim. organ. della R. Scuola sup. di Agricoltura di Milano.

(2) Körner e Vanzetti, Rend. Accad. Lincei, vol. XII, 1° sem., pag. 122.

(3) *Intorno alla siringina.* Gazz. chim. ital., t. XVIII, pag. 209.

(4) C. R., t. CXLVII, pag. 532.

(5) C. R., t. CXXXIII, pag. 690.

in quantità rilevanti. Ne tentarono la estrazione ed ottennero una sostanza amorfa, giallastra, solubile in acqua fredda e nell'alcool caldo, insolubile in etere; amara, dotata di potere rotatorio elevato (levogira); che riduce il liquido di Fehling direttamente, e meglio dopo idrolisi con acidi diluiti. A questo supposto glucoside diedero il nome di oleuropeina.

Alcun tempo dopo, la rivista londinese « The Pharmaceutical Journal » (n. 88) pubblicava i risultati di una ricerca di F. B. Power e F. Tutin, portando una categorica smentita alle affermazioni di Bourquelot e Vintilesco. Infatti i due chimici inglesi dicono di aver preparato con l'identico procedimento il preteso glucoside e di aver poi ottenuto da esso, per successivi trattamenti con acqua a ebullizione, differenti frazioni aventi potere rotatorio diverso, e con altro trattamento separarono varî prodotti, alcuni dei quali, diedero uno zucchero riduttore (destrosio?). In sostanza però gli autori si limitarono a dimostrare la complessità del prodotto denominato oleuropeina, senza però rendersi ragione della natura dei composti che forniscono lo zucchero riduttore e che pure facevano parte della mescolanza.

Tale essendo lo stato delle ricerche in questo campo, mi pare che valga la pena di segnalare un fatto, che mentre dimostra con certezza la esistenza di un glucoside, o almeno di un suo immediato prodotto di decomposizione in alcune parti dell'ulivo, può indicare la via per effettuarne la separazione.

Poco tempo fa avendo ripreso lo studio dell'olivile e dei suoi derivati, riporta l'attenzione sugli estratti alcolici di rami giovani di olivo, preparati alcuni anni prima ed abbandonati a sè stessi allo stato di pasta semifluida nell'intento di vedere se a lungo andare si sarebbe depositato qualche prodotto cristallino di natura glucosidica, o altro. In realtà non potei separarne che piccole quantità di una sostanza bianca cristallina che si riconobbe subito per *mannite* ed un'altra parte insolubile a freddo e solubile a caldo nell'alcole, che dalle soluzioni alcoliche si deposita per raffreddamento in forma microcristallina, e si rapprende in massa cornea verde sporco (per clorofilla) quando si fa essiccare sul filtro; per certe sue proprietà questa sostanza somiglia ad una paraffina, ma non fu ancora sottoposta a studio. Separate così le sostanze insolubili, l'estratto fu disciolto in acqua, nella quale passa a poco a poco, impartendole un sapore amarissimo. Nelle soluzioni acquose si fecero quindi varî tentativi per eliminare le sostanze estrattive, tanniche e coloranti, mediante successivi trattamenti con carbone animale e soluzione di acetato di piombo. Durante tutte queste operazioni veniva sorvegliato il comportamento ottico; si osservava così una costante deviazione a sinistra del piano della luce polarizzata, deviazione che però diminuiva nelle successive precipitazioni con carbone, con sal di piombo e con idrogeno solforato.

Meglio riuscì una separazione delle sostanze solubili da quelle resinose ricorrendo alla dialisi attraverso membrana animale (vescica di pesce): e fu

precisamente durante questi esperimenti che si rese evidente nel liquido dializzato una bellissima *fluorescenza azzurra* la quale ricorda quella di alcuni glucosidi ben noti e precisamente di derivati delle ossicumarine, come l'esculina, la frassina, ecc. La intensa fluorescenza che si manifesta è appunto della stessa natura di quella che presentano l'umbelliferone ed alcuni suoi derivati; essa si mostra molto evidente se si rende alcalina la soluzione, mentre la soluzione stessa diventa gialla; e scompare per aggiunta di acidi che si dissociano fortemente (ac. minerali).

I liquidi che contenevano queste sostanze fluorescenti, e specialmente quelli avuti per dialisi, il cui colore era appena giallognolo, furono concentrati cautamente e si ebbero così delle soluzioni buone, dotate di una magnifica fluorescenza azzurra. Riducono bene la soluzione di Fehling e sono costantemente levogire. Se si trattano con acetato basico di piombo, la fluorescenza ne viene molto diminuita e il liquido che rimane, in alcune prove devia a destra e mostra di contenere uno zucchero riduttore che dà con fenilidrazina in eccesso, il *d*-fenilglucosazione (destrosio?).

I tentativi fatti per isolare il corpo dotato di fluorescenza, allo stato puro, non diedero finora il risultato atteso; mi riservo perciò di continuare la ricerca in quantità maggiori di materiale e non mi sarei deciso a render noto il fatto sopraccennato se non fossero comparse le due pubblicazioni su citate; tanto più che in tutte le ricerche istituite sin'ora su questo materiale, pare che non si sia mai avvertito un fatto, il quale dimostra che, almeno nei rami giovani dell'olivo si trova un corpo di natura glucosidica, che deve esser legato da stretta parentela ad altri glucosidi di oleacee.

Resta poi ancora a vedersi se e quali rapporti esistano tra esso e l'olivile.

Chimica. — *Di un omologo dell'idrato di difenileniodonio (Idrato di ditolileniodonio)* [1]. Nota di L. Mascarelli, presentata dal Socio G. Ciamician.

La spiccata tendenza che ha lo iodio a costituire anelli eterociclici di cinque termini legandosi in catena chiusa con quattro atomi di carbonio [fatto questo che ebbi a dimostrare lo scorso anno [2]] faceva prevedere, che la stessa reazione, assai semplice, per cui dal cloruro di o-o'-bisdiazodife-

[1] Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica generale della R. Università di Bologna.

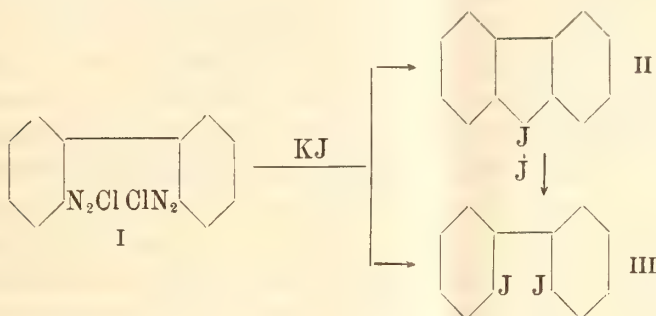
[2] Mascarelli, Rend. R. Acc. Lincei, *16*, II, 562 (1907); id., *17*, II, 580 (1908).

nile (I) si passa direttamente al ioduro di difenileniodonio (II), da me interpretata secondo lo schema

KJ

I: $N_2Cl\ ClN_2$

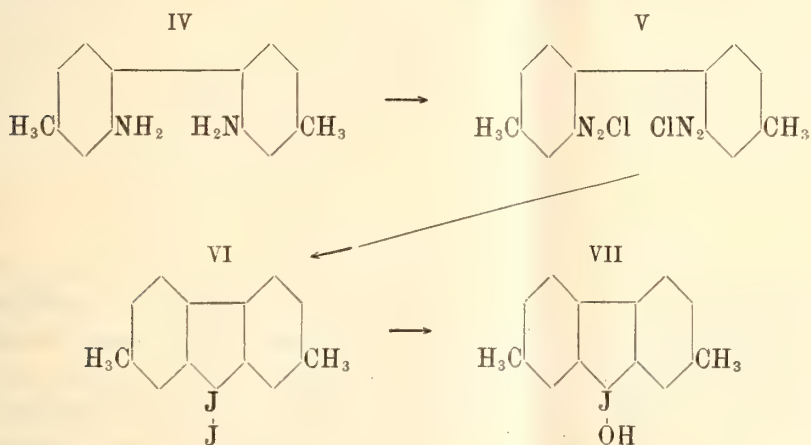
II: J—J

III: J J

potesse effettuarsi anche qualora, invece del diazoderivato di difenile, si impiegasse un qualunque suo derivato sostituito nel nucleo.

Le ricerche in proposito sono già bene avviate: per ora mi limito a descrivere i risultati avuti partendo dal 4.4'-dimetil-difenile o paraditolile.

La via seguìta è analoga a quella fatta per la preparazione dell'idrato di difenileniodonio; a chiarirla, meglio che le parole, serve lo schema seguente:

IV: H_3C NH_2 H_2N CH_3 → V: H_3C N_2Cl ClN_2 CH_3

VI: H_3C CH_3 J—J → VII: H_3C CH_3 J—OH

Nel trattamento del cloruro di bisdiazoditolile (V) con ioduro potassico si ottiene subito una massa insolubile nera, che, dopo conveniente purificazione, si presenta in polvere bruniccia, dalla quale l'ossido d'argento umido mette in libertà una sostanza a reazione fortemente basica. La soluzione acquosa alcalina dà tutte le reazioni di precipitazione delle basi iodoniche. Da questa appunto, con ioduro potassico, si ebbe un precipitato lievemente giallo, che, ricristallizzato da molta acqua, si presentò in minuti cristallini gialli dal punto di fusione 200-206°. L'analisi elementare mostrò che esso ha la composizione corrispondente alla formula $C_{14}H_{12}J_2$ (composizione questa

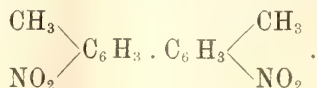
che spetterebbe all' o-o'-diiodioditolile, che dovrebbe pure ottenersi nella reazione effettuata, ma che per la scarsità di sostanza con cui si operò, non potè essere ancora isolato). Siccome le proprietà della sostanza basica corrispondono perfettamente a quelle delle basi iodoniche ed inoltre la stessa reazione da me applicata (loc. cit.) all'o-o'-diamidodifenile ha già mostrato che oltre o-o'-diiodiodifenile si forma prevalentemente ioduro di difenileniodonio, così è da ritenersi fin d'ora, che la reazione presupposta sia avvenuta anche in questo caso e che si tratti perciò dell'idrato di ditolileniodonio, contenuto nella soluzione acquosa, e capace di dare sali come tutte le altre basi iodoniche finora note e di cui il ioduro è isomero dell'o-o'-diiodioditolile.

Il rendimento in ioduro di ditolileniodonio (VI), che si ha direttamente dall'azione del cloruro di bisdiazoditolile (V) con ioduro potassico, è anche in questo caso buono, precisamente come succedeva per la trasformazione del bisdiazodifenile in ioduro di difenileniodonio.

Come già accennai per la piccola quantità di prodotto a mia disposizione non mi fu ancora possibile studiare a fondo le proprietà di questo nuovo omologo dell'idrato di difenileniodonio, nè di alcuni nuovi derivati del paraditolile, che molto facilmente si potranno da tale sostanza preparare. È quanto farò in un prossimo studio.

Parte sperimentale.

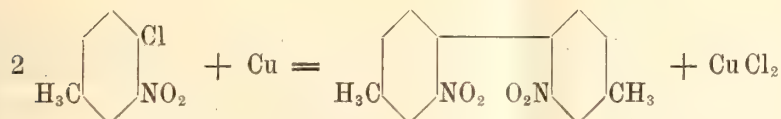
Preparazione del 2-2'-dinitro-4-4'-dimetildifenile:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ NO_2 \end{matrix} \!\!>\! C_6H_3 \,.\, C_6H_3 \!<\!\! \begin{matrix} CH_3 \\ NO_2 \end{matrix} .$$

Venne in parte preparato seguendo il processo di Niementowski ([1]), cioè trattando il cloruro del diazoderivato corrispondente all' 1.3.4- metilnitroamidobenzolo con polvere di rame umida; in questo caso, come dimostrò Niementowski, due nuclei benzolici si attaccano fra loro costituendosi un legame nella posizione ove prima esisteva il gruppo amidico e si origina il derivato nitrico del ditolile. In questa reazione ebbi rendimento alquanto scarso, perchè contemporaneamente si formò una certa quantità di paraclorometanitrotoluolo insieme con altri prodotti, che non vennero esaminati (probabilmente nitrocresolo). Però potei ottenere lo stesso dinitroditolile con buonissimo rendimento partento dal p-cloro-m-nitrotoluolo, che si forma nella reazione precedente. Per questo applicai il metodo usato da Ullmann e Bielecki ([2]) per passare dall'o-cloronitrobenzolo all'o-o'-dinitrodifenile e già da me seguìto con buon risultato altra volta ([3]).

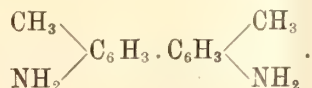
([1]) Ber. d. d. Ch. Ges., *34*, 3327 (1901).
([2]) Ber. d. d. Ch. Ges., *34*, 2176 (1901).
([3]) Mascarelli e Benati, Gazz. Ch. It., *38*, II (1908).

Il cloronitrotoluolo (ottenuto nella proporzione precedente) venne separato per distillazione con vapor di acqua dai prodotti che l'inquinavano; l'olio giallo, che così distillava, venne dibattuto in imbuto a rubinetto con soluzione di idrato sodico, poi con acido cloridrico per eliminare il nitrocresolo e la clorotoluidina eventualmente formatisi, finalmente fu lavato con acqua. Seccato su cloruro di calcio, venne distillato frazionatamente e si raccolse la porzione bollente a 255-260° (p. eb. del prodotto puro: 260-261° a 745 mm.).

Per effettuare la reazione:

$$2\ H_3C{-}C_6H_3(Cl){-}NO_2 + Cu = H_3C{-}C_6H_3(NO_2){-}C_6H_3(NO_2){-}CH_3 + CuCl_2$$

si aggiunse a piccole porzioni una certa quantità (di poco superiore al teorico) di polvere di rame al cloronitrotoluolo, mantenuto entro palloncino munito di refrigerante a ricadere, ad una temperatura prossima al suo punto di ebollizione. Finita l'aggiunta del rame si scaldò ancora per mezz'ora. Il prodotto della reazione, che è una massa pastosa nerastra, venne, dopo raffreddamento, estratto a ricadere con benzolo, dal quale, per concentrazione, si ebbero cristalli aciculari gialli, fondenti a 138°. Dopo ricristallizzazione dall'alcool, la sostanza era in bellissimi aghi giallo-oro, fondenti a 140°, punto di fusione che si conviene al 2.2'-dinitro-4.4'-dimetildifenile.

Preparazione del 2-2'-diamido-4-4'-dimetildifenile:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ NH_2 \end{matrix}\!\!>C_6H_3 \cdot C_6H_3\!\!<\!\!\begin{matrix} CH_3 \\ NH_2 \end{matrix}.$$

Lo si ottenne riducendo con stagno e acido cloridrico il composto nitrico, secondo le indicazioni di Niementowski [1]. Lo purificai estraendo con acqua cloridrica la soluzione eterea dell'amidoderivato greggio e riprecipitando dal cloridrato la base mediante ammoniaca. Il prodotto, cristallizzato dall'alcool, fondeva esattamente a 120°.

Passaggio al derivato diazoico e successiva iodurazione del 2-2'-diamido-4-4'-dimetildifenile:

Grammi 10 circa di o-o'-diamidoditolile vennero sciolti in 45 gr. di acido cloridrico diluito con 50 cc. d'acqua: alla soluzione mantenuta sotto 0° venne aggiunta una soluzione di gr. 7,5 di nitrito sodico in 30 cc. di acqua;

[1] Ber. d. d. Ch. Ges. *34*, 3329 (1901).

avuto il cloruro del diazoderivato lo si scompose trattandolo con una soluzione di gr. 20 di ioduro potassico in 50 cc. d'acqua. Durante l'aggiunta del ioduro si separò in seno al liquido una sostanza catramosa nera semisolida. Questa, col riposo, si rapprese in massa solida e potè essere separata dalla parte liquida. La parte solida venne estratta con etere, che asportò una sostanza oleosa nerastra, la quale mostrava tendenza a cristallizzare: questa porzione, che è da ritenersi costituita in gran parte da o-o'-diiodioditolile, non ancora descritto nella letteratura, non potè essere purificata dalle impurità a causa della scarsità di prodotto.

La polvere bruna invece, che l'etere lasciò indisciolta, venne dibattuta con anidride solforosa, con che divenne più chiara, poi si trattò con ossido di argento umido e alla temperatura di 60° circa. Già a freddo, ma più rapidamente a caldo, l'ossido di argento dà una soluzione fortemente basica. Dal liquido acquoso venne riprecipitato lo ioduro della base, che è una polvere quasi bianca appena precipitata, ma che tosto diventa leggermente gialla. Questo precipitato fu cristallizzato ripetutamente dall'acqua, dove è assai poco solubile anche alla ebollizione: si ottenne in minuti cristallini giallicci, che a 200° cominciano ad imbrunire e a 206° fondono scomponendosi.

L'analisi elementare di questo prodotto ha dato i numeri corrispondenti a quelli richiesti pel ioduro di ditolileniodonio (VI).

Infatti:

gr. 0,2136 di sostanza, diedero gr. 0,3076 di CO_2 e gr. 0,0592 di H_2O;
gr. 0,1780 » » » 0,1928 di AgJ (metodo Carius).

Quindi, in 100 parti,

	Calcolato per $C_{14}H_{12}J_2$	Trovato
C	38,73	39,28
H	2,79	3,10
J	58,48	58,52

Per ultimo mi è grato di porgere i miei ringraziamenti al laureando in chimica sig. Fedro Pirani, per il valido aiuto prestato in queste ricerche.

Chimica. — *Il cicloesano come solvente crioscopico.* (*Sul comportamento crioscopico ed ebullioscopico dei chetoni sciolti in cicloesano*) [1]. Nota di L. Mascarelli e I. Musatty, presentata dal Socio G. Ciamician.

Uno studio più ampio sul comportamento dei chetoni sciolti in cicloesano era necessario per spiegare alcune anomalie già riscontrate [2] per tale classe di sostanze e specie poi per decidere a quali cause doveva attribuirsi l'anomalia crioscopica assai forte, che mostra il cicloesanone.

Fin dalla I Nota [3] su questo argomento uno di noi attribuì tale contegno anomalo del cicloesanone al separarsi di quest'ultimo assieme al solvente che gelava e aggiungeva: « Il comportamento del cicloesanone richiede particolare menzione, poichè sarebbe questo il primo caso in cui si verifica la formazione di cristalli misti tra sostanze contenenti reciprocamente i gruppi $-CH_2-$ e $-CO-$. Qui però può nascere il dubbio che l'anomalia sia di altra natura, che si tratti cioè di un fenomeno di tautomeria presentato dal cicloesanone: esperienze in proposito sono in corso di studio ».

Abbiamo quindi voluto completare le nostre ricerche, anche perchè le esperienze di Mannich [4], che ottenne derivati acetilici dal cicloesanone e da altri chetoni, dànno la conferma del fenomeno di tautomeria su menzionato.

Diciamo subito che i fatti nuovi riscontrati sono tali, che devono far ammettere fra le cause della forte anomalia crioscopica anche quella della solubilità allo stato solido fra cicloesanone e cicloesano, e questo quando anche (per le ragioni che esporremo) non lo si sia potuto dimostrare direttamente coll'analisi, come si fece pel caso della piperidina e cicloesano [5].

Riportiamo anzitutto nelle figure le curve costruite coi dati delle ricerche, di cui già si fece cenno nella II Nota (loc. cit.) (i particolari verranno quanto prima pubblicati nella Gazzetta Chimica Italiana). Le curve son disegnate per mettere in evidenza, meglio che non si facesse nella Nota citata, le anomalie spiccate, che presentano gli alcoli e i fenoli, rispetto a quelle che presentano i chetoni. Tali curve sono costruite col metodo pro-

(1) Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica generale della R. Università di Bologna.

(2) Mascarelli, Rend. R. Acc. dei Lincei, *17*, II, 494 (1908).

(3) Gazz. Ch. It. *37*, II, 527 (1907).

(4) Ber. d. deut. Ch. Ges. *1906*, 1594; *1908* 564.

(5) Mascarelli e Costantino, Rend. R. Acc. dei Lincei *18*, II (1909).

posto da Auwers (¹), che ha il vantaggio di fornire curve comparanti direttamente soluzioni equimolecolari.

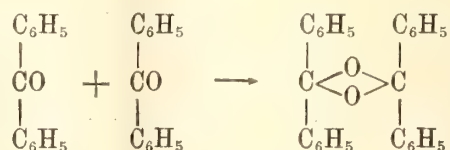
Come si vede tutti gli alcoli in cicloesano forniscono pesi molecolari maggiori dei teorici: mentre col benzolo a concentrazioni piccole si hanno valori assai prossimi ai teorici (²), col cicloesano già a concentrazioni inferiori all' 1 °/₀ si trovano valori quasi doppî, valori che crescono assai rapidamente col crescere della concentrazione. Analogamente avviene pei fenoli.

Tutti i chetoni sperimentati (tranne il benzile $C_6H_5CO . COC_6H_5$) diedero valori più elevati dei teorici contrariamente a quanto fanno se sciolti in altri idrocarburi (³). Questa anomalia più o meno spiccata può essere interpretata con due ipotesi:

1°) che essi reagiscano in forma enolica, per cui l'anomalia dipenda dalla associazione delle molecole dovuta alla presenza di ossidrile;

2°) che l'associazione sia prodotta dalla presenza del gruppo CO caratteristico dei chetoni.

Uno di noi ha già preso in considerazione (loc. cit.) le due ipotesi ed ha anche dato lo schema secondo il quale può interpretarsi avvenga l'associazione: però per decidere fra le due ipotesi occorreva sperimentare con sostanze chetoniche, che non potessero reagire in forma enolica: tali ad es. il benzofenone, il benzile. Il benzofenone ci diede per via crioscopica ed ebullioscopica in cicloesano pesi molecolari superiori al teorico: ciò fa supporre, che l'associazione avvenga per la presenza del gruppo CO, per cui, volendoci attenere allo schema già altra volta proposto, si avrebbe pel benzofenone l'accoppiamento di due molecole:

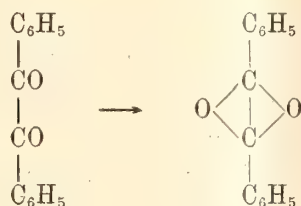
$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ | \\ CO \\ | \\ C_6H_5 \end{matrix} + \begin{matrix} C_6H_5 \\ | \\ CO \\ | \\ C_6H_5 \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} C_6H_5 & & C_6H_5 \\ | & & | \\ C & <^{O}_{O}> & C \\ | & & | \\ C_6H_5 & & C_6H_5 \end{matrix}$$

Purtroppo il benzile non è solubile a freddo in cicloesano: per via ebullioscopica ottenemmo valori normali. Uno schema analogo al precedente

(¹) Zeit. f. Phys. Ch. *21*, 339 (1896); sulle ascisse: concentrazioni espresse in centesimi di gr. molecola della sostanza sciolta in 100 gr. di solvente; sulle ordinate: le deviazioni dal teorico del peso molecolare trovato, calcolato però per cento di teorico.

(²) Lavori di Raoult; Paternò, Ber. d. d. Ch. Ges. *1888*, 3178; *1889*, 1430; Gazz. Ch. It. *19*, 640 (1889); Beckmann, Zeit. f. Phys. Ch. *2*, 715 (1888); *6*, 437 (1890); Auwers, Zeit. f. Ph. Ch. *12*, 689 (1893); *15*, 33 (1894); Biltz, id. id. *27*, 529 (1898); *29*, 249 (1899).

(³) Beckmann, Zeit. f. Ph. Ch. *2*, 715 (1888); Biltz, id. id. *27*, 529 (1898).

si presta ad interpretare questo contegno, poichè la vicinanza di due gruppi CO nel benzile ci permette di immaginare la trasposizione:

$$\begin{array}{c} C_6H_5 \\ | \\ CO \\ | \\ CO \\ | \\ C_6H_5 \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} C_6H_5 \\ | \\ C \\ O\langle\ |\ \rangle O \\ C \\ | \\ C_6H_5 \end{array}$$

Avremmo voluto sperimentare con altre sostanze aventi simile costituzione, ma la loro poca solubilità in cicloesano ce lo impedì.

Tuttavia le considerazioni che siamo per esporre ed il comportamento anomalo dell'etere acetoacetico e del cicloesanone conducono ad ammettere, che i chetoni sciolti in cicloesano possano reagire anche in forma enolica: in appoggio tornano, oltre le ricerche già citate di Mannich, anche quelle di Hâncu [1], che ottenne derivati acetilici da sostanze chetoniche appartenenti alla serie grassa.

È noto che quelle sostanze contenenti l'aggruppamento $-CO.CH_2-$ si comportano alle volte come se contenessero il gruppo $-COH:CH-$.

Una serie di considerazioni, che non esporremo qui, ha condotto appunto ad ammettere, che i due isomeri si possono isolare solo allo stato solido: allo stato fluido (cioè di fusione o di soluzione) le due forme tautomere sono presenti contemporaneamente in equilibrio. Per riconoscere poi il rapporto fra le quantità dei due isomeri in una miscela si preferiscono i metodi fisici, i quali hanno il vantaggio di non produrre alterazione alcuna sulle condizioni di equilibrio delle due forme e questo perchè detti metodi si fondano unicamente sulle relazioni tra le proprietà fisiche dei corpi e la loro costituzione. Così non si comportano invece i reattivi, che individuano una sola forma, l'enolica o la chetonica; poichè è evidente che reagendo essi con una sola delle forme, spostano l'equilibrio in modo da produrre la completa conversione della sostanza con cui possono combinarsi.

L'uso dei metodi fisici ha dimostrato, che il solvente esercita una influenza importante, sia nelle condizioni di equilibrio, sia nella velocità con cui l'equilibrio si raggiunge. Fra i metodi fisici adoperati alla determinazione del rapporto fra le quantità delle due forme tautomere presenti in soluzione vi è anche il metodo crioscopico. Esso è una applicazione della osservazione fatta già dal Raoult, confermata dal Paternò e dal Beckmann, e constatata da parecchi altri sperimentatori, che le sostanze ossidrilate sciolte in idrocarburi dànno pesi molecolari più elevati dei teorici: un corpo

[1] Ber. d. d. Ch. Ges. *1909*, 1052.

tautomero, capace cioè di reagire in forma enolica, dovrà quindi essere più o meno anomalo, ed il valore di tale anomalia potrà servire di misura approssimativa per giudicare della quantità dell'una o dell'altra forma. Così l'Auwers (¹), che per primo applicò tale metodo, usando come solvente il benzolo dapprima, la naftalina poi, potè notare, che, in molti casi in cui il corpo sciolto può reagire anche in forma enolica, si ottengono realmente valori superiori pel peso molecolare.

Dalle esperienze di Wislicenus, Traube, Brühl, Claisen, Stobbe, Rabe ed altri non appare ancora ben chiaro se sulla facilità con cui può presentarsi la forma enolica o la chetonica abbia influenza la proprietà associante o dissociante del solvente, oppure la natura della sostanza sciolta; con ogni verisimiglianza vi avranno influenza entrambe. Se però si tien calcolo che in taluni casi si è osservato che i mezzi non dissociati favoriscono la forma enolica, nel cicloesano (solvente associante in alto grado) la forma enolica dovrà aver maggiore tendenza a stabilirsi. Se questo si ammette si trova la spiegazione del comportamento anomalo non solo dei chetoni, ma della maggior parte delle sostanze che vennero studiate in cicloesano.

Siccome lo spazio non ci consente di trattare coi particolari necessarî del contegno del cicloesanone, così ci limitiamo a riportare in succinto i dati sperimentali riguardanti i chetoni in genere, salvo a ritornare prossimamente sul contegno del cicloesanone.

Parte sperimentale.

Il cicloesano era della fabbrica Poulenc Frères di Parigi, fu purificato per trattamento con miscela solfonitrica: solidificava a 6°,2, bolliva a 81-81°,5. L'orto ed il parametilcicloesanone provenivano anche dalla stessa fabbrica; tutti gli altri prodotti furono acquistati da Kahlbaum a Berlino, vennero opportunamente ricristallizzati o ridistillati, dei chetoni quelli liquidi furono purificati passando pel composto bisolfitico.

A) *Crioscopia.*

Sperimentammo coi seguenti chetoni sciolti in cicloesano:

Solvente: *cicloesano*; p. solid. 6°,2.
Corpo sciolto: *acetone* = C_3H_6O = 58 ; p. eb. 56°,5.

Numero d'ordine	Concentraz. in gr. per 100 gr. di solvente	Abbassamento termometrico Δ	Peso molecolare ($k=200$)	$\frac{1}{100}$ di molecola di sostanza in 100 gr. solvente	Deviazione del peso molecolare teorico per 100
1	0.844	2.16	78.2	1.5	34.5
2	1.455	2.99	97.3	2.5	67.2
3	2.326	4.93	94.8	4.0	63.8
4	3.111	6.42	96.9	5.4	67.2

(¹) Zeit. f. Phys. Ch. *12*, 689 (1893); *15*, 33 (1894); *18*, 595 (1895); *21*, 337 (1896).

Numero d'ordine	Concentraz. in gr. per 100 gr. di solvente	Abbassamento termometrico Δ	Peso molecolare ($k = 200$)	$\frac{1}{100}$ di molecola di sostanza in 100 gr. solvente	Deviazione del peso molecolare teorico per 100
Corpo sciolto: *metiletilchetone* = C_4H_8O = 72; p. eb. 80° a 763^{mm}.					
5	0.946	2.22	85.2	1.3	18.3
6	2.100	4.50	93.3	2.9	29.6
Corpo sciolto: *acetilacetone* = $C_5H_8O_2$ = 100; p. eb. 137° a 763^{mm}.					
7	0.593	1.12	106.0	0.6	6.0
8	1.623	3.02	107.5	1.6	7.5
9	2.650	4.88	108.6	2.6	8.6
10	4.000	6.97	114.8	4.0	14.8
11	4.783	7.99	119.7	4.8	19.7
Corpo sciolto: *etere acetacetico* = $C_6H_{10}O_3$ = 130; p. eb. 181° a 765^{mm}.					
12	0.757	1.09	139.0	0.6	6.9
13	1.835	2.35	156.2	1.4	20.1
14	2.953	3.62	163.1	2.3	25.5
15	5.577	5.55	201.0	4.3	54.6
Corpo sciolto: *acetofenone* = C_8H_8O = 120; p. eb. 201° a 766^{mm}.					
16	0.804	1.26	127.7	0.7	6.4
17	2.170	3.22	134.8	1.8	12.3
18	3.787	5.36	141.3	3.2	17.7
19	6.111	7.72	158.3	5.1	31.9
20	8.670	9.64	179.9	7.2	49.9
21	10.720	10.82	198.2	8.9	65.2
Corpo sciolto: *benzofenone* = $C_{13}H_{10}O$ = 182; p. f. 46°.					
22	0.470	0.48	195.8	0.3	7.6
23	1.478	1.48	199.7	0.8	9.7
24	3.583	3.36	213.3	2.0	17.2
25	5.669	4.93	230.0	3.1	26.4
Corpo sciolto: *o-metilcicloesanone* = $C_7H_{12}O$ = 112; p. eb. 162°-4 a 764^{mm}.					
26	0.526	0.60	175.4	0.5	56.6
27	1.339	1.46	183.4	1.2	63.7
28	2.445	2.60	189.8	2.2	69.5
29	3.861	4.04	191.2	3.4	70.7
30	5.743	5.86	196.0	5.1	75.0
31	7.508	7.32	205.1	6.7	83.1
32	9.330	8.78	212,5	8.3	89.7
Corpo sciolto: *p-metilcicloesanone* = $C_7H_{12}O$ = 112; p. eb. 168°-9 a 762^{mm}.					
33	0.697	0.90	155.0	0.6	38.4
34	1.985	2.54	156.3	1.8	39.5
35	3.530	4.44	159.0	3.1	42.0
36	5.913	6.88	171.9	5.3	53.5
37	9.243	9.96	185.6	8.2	65.7
38	10.850	11.32	191.6	9.7	71.1
Corpo sciolto: *canfora* = $C_{10}H_{16}O$ = 152; p. f. 176°.					
39	0.305	0.33	185.1	0.2	21.8
40	0.876	0.94	186.5	0.6	22.7
41	2.062	2.14	192.7	1.3	26.8
42	4.844	4.85	199.8	3.2	31.4
43	7.909	7.65	207.8	5.2	35.4

Con questi dati vennero costruite le curve della fig. II.

Molti chetoni con cui sarebbe stato interessante sperimentare si mostrarono insolubili a freddo in cicloesano, così ad esempio: fenantrenchinone, benzoino, benzile, ecc.

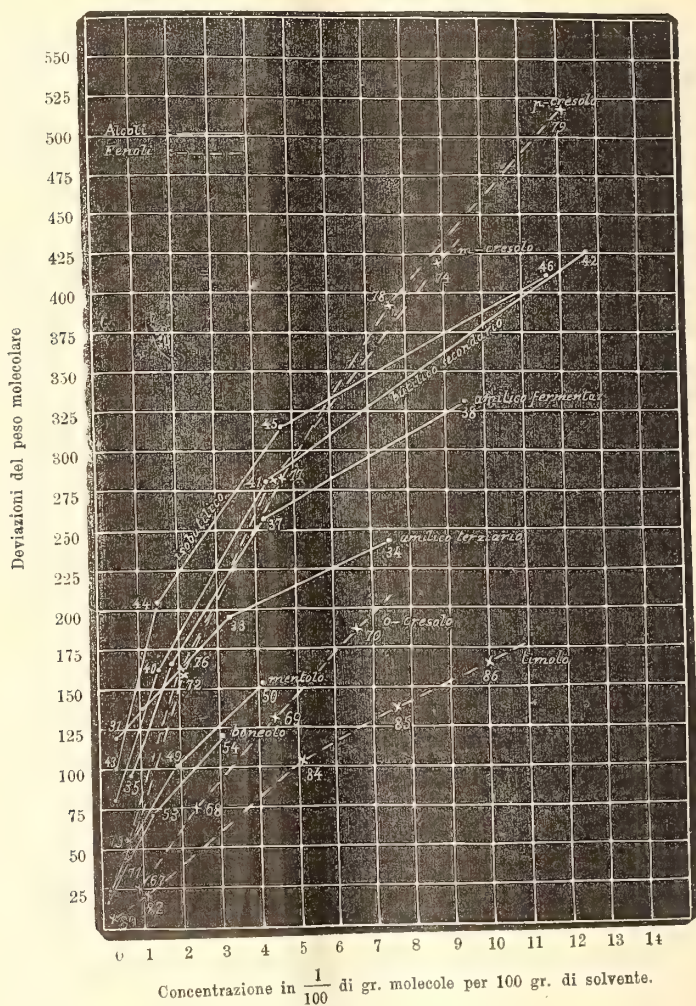



Fig. 1.

B) *Ebullioscopia.*

La costante ebullioscopica del cicloesanone venne da noi ritenuta in media

$$k = 27.5$$

e ciò conformemente alle misure già pubblicate da uno di noi (¹).

(¹) Mascarelli, Rend. R. Acc. Lincei *17*, II, 498 (1908).

Con questo valore potemmo calcolare i pesi molecolari dei seguenti corpi:

Solvente: *cicloesano*; p. eb. 81-81,5°.

Corpo sciolto: *acetofenone* $= C_8H_8O = 120$; p. eb. 201° a 766^{mm}.

Concentrazione in $\frac{1}{100}$ di gr. molecole per 100 gr. solvente.

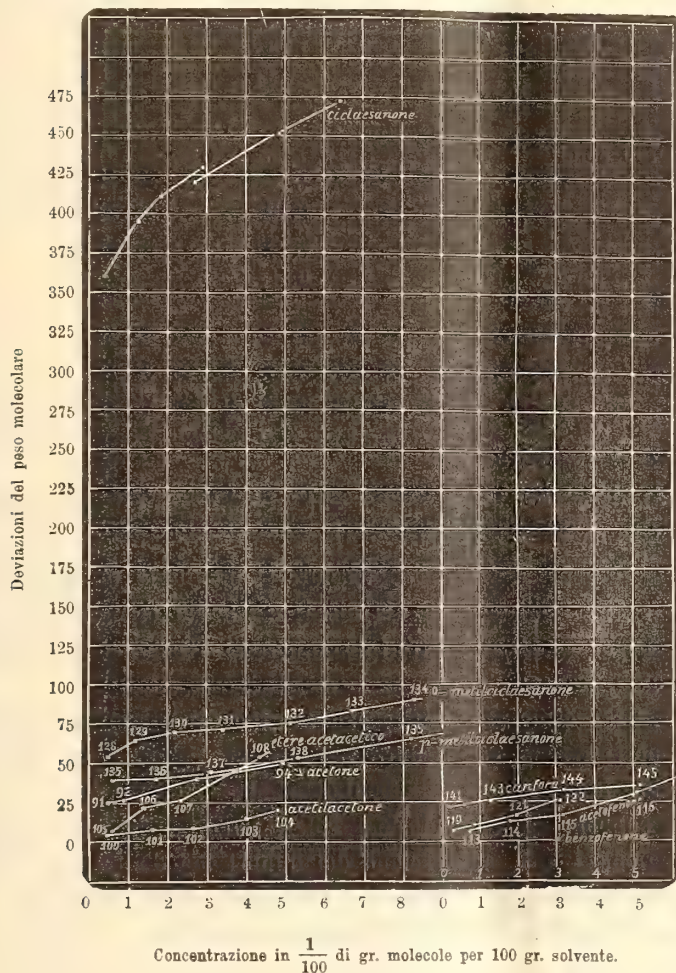



Fig. 2.

Numero d'ordine	Concentraz. in gr. per 100 gr. di solvente	Innalzamento termometrico Δ	Peso molecolare ($k = 27.5$)
44	2.147	0.40	147.6
45	4.350	0.74	161.7
46	6.864	1.15	164.2
47	9.581	1.46	180.5
Corpo sciolto: *benzofenone* $= C_{13}H_{10}O = 183$; p. f. 46°.			
48	1.325	0.18	202.4
49	2.902	0.37	215.7
50	5.312	0.68	214.8
51	7.334	0.92	219.2

Corpo sciolto: *o-metilcicloesanone* = $C_7H_{12}O$ = 112; p. eb. 162°-4 a 764^{mm}.

Numero d'ordine	Concentr. in gr. per 100 gr.	Innalzamento termometrico Δ	Peso molecolare (k = 27.5)
52	1.713	0.32	146.9
53	4.069	0.72	155.4
54	6.418	1.12	157.6
55	8.860	1.55	157.2
56	10.580	1.86	155.8

Corpo sciolto: *benzile* = $C_{14}H_{10}O_2$ = 210; p. f. 90°.

Numero d'ordine	Concentr. in gr. per 100 gr.	Innalzamento termometrico Δ	Peso molecolare (k = 27.5)
57	0.926	0.12	212.1
58	2.302	0.30	211.0
59	3.632	0.47	212.5
60	4.836	0.61	218.0

Fisica. — *Sulla emissione della fotosfera solare.* Nota del prof. ALESSANDRO AMERIO, presentata dal Socio V. VOLTERRA.

1. Per calcolare la temperatura del sole, si applicano alla sua radiazione le leggi che valgono pel corpo nero.

Ma per la presenza dell'atmosfera solare si manifesta un assorbimento che varia dal centro alla periferia del disco; e per ciò la radiazione *totale* è la sovrapposizione di infinite altre tutte differenti e non può essere quella del corpo nero.

Wilson e Gray come pure Millochau cercano di determinare l'assorbimento dell'atmosfera solare per dedurre la radiazione complessiva della fotosfera e applicare la formula di Stefan-Boltzmann.

E qui si suppone che la fotosfera solare irradii come un corpo nero. Per questa ragione i risultati lasciano dei dubbî; ma d'altra parte se non si facesse questa ipotesi non si saprebbe veramente come procedere.

Ora si può dimostrare in modo abbastanza semplice e rigoroso che la fotosfera solare irradia come un corpo *nero* o *quasi nero*, secondo i casi; quindi i risultati ottenuti e quelli che si potranno ottenere applicando alla fotosfera solare *tutte* le leggi del corpo nero, acquistano quella sicurezza che ormai si può esigere in questo campo.

2. Sulla natura della fotosfera solare si possono fare queste ipotesi:

1°) che essa consista di densi strati gassosi;

2°) che provenga invece dalla condensazione di vapori metallici in goccioline che restano sospese nell'atmosfera.

Nella prima ipotesi basta supporre che gli strati che prendono parte alla radiazione non siano tanto profondi da presentare forti differenze di temperatura.

In tal caso un raggio incidente unità, alla profondità x sarà ridotto a e^{-kx}, se k è il coefficiente d'assorbimento, e siccome per ipotesi fatta k non è tanto piccolo, quest'espressione si ridurrà prontamente a zero, cioè la massa sarà perfettamente assorbente e, pel principio di Kirchhoff, anche perfettamente irradiante.

Nella seconda ipotesi consideriamo la fotosfera solare come un sistema discreto di punti uniformemente distribuiti, che siano i centri di goccioline sferiche aventi il potere assorbente a, riflettente r.

Noto che a non dev'essere molto piccolo perchè in generale cresce colla temperatura, ciò che pei metalli è in accordo colla teoria elettromagnetica della luce.

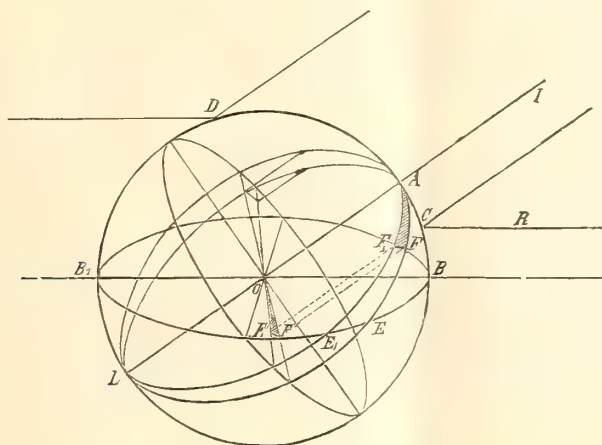



Fig. 1.

Anche la densa atmosfera che tiene le goccie in sospensione contribuirà colla sua emissione ad avvicinare la massa al corpo nero; ma, pel calcolo, ne trascurerò l'azione e considererò la fotosfera come se limitata da una parte da un piano che dirò *limite* e, negli altri sensi, indefinitamente estesa. *Pel momento* non terrò conto della diffrazione, nè della variazione di r coll'angolo d' incidenza.

Considero un fascio incidente *unità*, costituito dai raggi paralleli, normali al *piano limite* compresi nell'unità di sezione.

Penetrando nella massa questi raggi verranno in parte assorbiti, in parte riflessi. La prima frazione ci darà il potere assorbente A, mentre l'insieme dei raggi che viene respinto dalla massa ci darà il potere riflettente R.

3. Per procedere a questo calcolo occorre stabilire prima ciò che avviene di un fascio di raggi paralleli che investa esattamente una sfera riflettente.

Per ciò considero una sfera di centro O, raggio ϱ: la sua intersezione con un piano diametrale parallelo al piano *limite* sia BEB_1; sia IA il raggio centrale del fascio (fig. 1). Prendo per unità il fascio che colpisce

l'unità di superficie; sopra la calotta di centro A e angolo al centro 2α cadrà la quantità

$$i = \pi \varrho^2 \operatorname{sen}^2 \alpha$$

e sulla zona elementare compresa tra 2α e $2(\alpha + d\alpha)$ cadrà

$$di = 2\pi \varrho^2 \operatorname{sen} \alpha \cos \alpha \, d\alpha = \pi \varrho^2 \operatorname{sen} 2\alpha \, d\alpha ,$$

Si noti che 2α è precisamente l'angolo che il raggio riflesso fa coll'incidente; ne viene che l'energia riflessa nei varî angoli solidi cresce da $\alpha = 0$ a $\alpha = \frac{\pi}{4}$, assume il massimo valore quando il raggio riflesso è normale al raggio incidente, e poi decresce simmetricamente fino ad $\alpha = \frac{\pi}{2}$.

Nel piano della figura resteranno dalla stessa parte del *piano limite* tutti i raggi che cadono tra AC e AD, C e D essendo i punti di mezzo degli archi AB e AB_1.

In un altro piano, p. es. AEL, resteranno dalla stessa parte quelli che cadono fra i punti trovati come C e D.

Se l'angolo BAE che chiamo β varia di $d\beta$, F diventerà F_1, e i raggi che colpiscono l'elemento di figura FAF_1 dopo la riflessione resteranno dalla stessa parte del *piano limite*. Questi raggi colpirebbero l'elemento $F'OF'_1$, proiezione normale di FAF_1 sul piano perpendicolare ad IA.

Ora, se ϑ_0 è l'angolo AOB, ϑ l'angolo variabile AOE si ha:

$$OF' = \varrho \operatorname{sen} \frac{1}{2} \vartheta \quad , \quad OF'_1 = \varrho \operatorname{sen} \frac{1}{2} (\vartheta + d\vartheta)$$

e l'area elementare F'_1OF' sarà (essendo $F'OF'_1 = d\beta$)

$$\frac{1}{2} \varrho^2 \operatorname{sen}^2 \frac{1}{2} \vartheta \, d\beta .$$

Tutto è simmetrico rispetto al piano del disegno, quindi la proiezione dell'area colpita da raggi che restano dalla stessa parte del *piano limite* è

$$2 \int_0^\pi \frac{1}{2} \varrho^2 \operatorname{sen}^2 \frac{1}{2} \vartheta \, d\beta = \varrho^2 \int_0^\pi \operatorname{sen}^2 \frac{1}{2} \vartheta \, d\beta .$$

Il triangolo rettangolo AEB dà

$$\operatorname{tg} \vartheta = \frac{\operatorname{tg} \vartheta_0}{\cos \beta}$$

da cui ricavo facilmente

$$\operatorname{sen}^2 \frac{1}{2} \vartheta = \frac{1 - \dfrac{\cos \beta}{\sqrt{\cos^2 \beta + \operatorname{tg}^2 \vartheta_0}}}{2}$$

e l'area cercata diventa

$$\frac{1}{2}\varrho^2\int_0^\pi\left(1-\frac{\cos\beta}{\sqrt{\cos^2\beta+\mathrm{tg}^2\vartheta_0}}\right)d\beta=\varrho^2\left(\frac{\pi}{2}-\frac{1}{2}\int_0^\pi\frac{\cos\beta}{\sqrt{\cos^2\beta+\mathrm{tg}^2\vartheta_0}}\,d\beta\right).$$

L'integrale che resta da calcolare è nullo perchè scindendolo in altri due tra 0 e $\frac{\pi}{2}$ e tra $\frac{\pi}{2}$ e π si vede che ad ogni elemento del primo ne corrisponde uno eguale del secondo ma col segno cambiato per cui la somma è sempre nulla.

Ne segue che l'area cercata è $\frac{1}{2}\pi\varrho^2$ ossia *è la metà della sezione del fascio* che investe la sfera e non dipende dall'angolo che il fascio fa col piano limite; e così resta stabilito che, *qualunque sia quest'angolo, una metà dell'energia resta da una parte del piano limite e l'altra metà passa dall'altra parte.*

4. Se dunque un fascio di raggi, comunque diretti, investe una delle gocce del sistema una porzione proporzionale ad a viene assorbita, una proporzionale a $\frac{1}{2}r$ viene riflessa verso l'interno e una eguale verso l'esterno.

Considero l'unità di sezione dello strato di gocce che si trovi alla distanza x dal piano limite e cerco l'espressione della quantità di energia $\varphi(x)$ che l'attraversa in tutti i sensi, avendo preso come unità l'energia incidente al piano limite.

Perciò scindo $\varphi(x)$ in tre parti che sono:

$\varphi_1(x)$ porzione che ancora non è stata nè assorbita, nè riflessa;

$\varphi_2(x)$ insieme dei raggi che depo riflessione procedono verso l'interno;

$\varphi_3(x)$ insieme dei raggi riflessi verso l'esterno.

Queste tre funzioni non dipendono che dalla x.

Sia ora n la somma delle sezioni massime delle gocce che si trovano nell'unità di volume.

Il valore di $\varphi_1(x)$ alla profondità $(x+dx)$ sarà

$$\varphi_1(x+dx)=\varphi_1(x)+\varphi_1'(x)\,dx.$$

D'altra parte attraversando dx, φ_1 diminuisce di $\frac{a}{n}\varphi_1(x)\,dx$ assorbita, $\frac{r}{2n}\varphi_1(x)\,dx$ riflessa in dentro, $\frac{r}{2n}\varphi_1(x)\,dx$ riflessa in fuori, quindi

$$\varphi_1(x+dx)=\varphi_1(x)-\frac{a}{n}\varphi_1(x)\,dx-\frac{1}{2}\frac{r}{n}\varphi_1(x)\,dx-\frac{1}{2}\frac{r}{n}\varphi_1(x)\,dx=$$

$$=\varphi_1(x)-\frac{1}{n}\varphi_1(x)\,dx.$$

Dunque

$$\varphi_1'(x) = -\frac{1}{n}\varphi_1(x)$$

ossia

$$\varphi_1(x) = C_1 e^{-\frac{x}{n}} .$$

La condizione al limite $\varphi_1 = 1$ per $x = 0$ dà $C_1 = 1$ e quindi

$$\varphi_1 = e^{-\frac{x}{n}} . \tag{1}$$

L'assorbimento di questa parte sarà:

$$\frac{a}{n}\int_0^\infty e^{-\frac{x}{n}}\, dx = a. \tag{2}$$

Calcoliamo φ_2 e φ_3.

Attraverso lo spessore dx φ_2 diventerà

$$\varphi_2(x + dx) = \varphi_2(x) + \varphi_2'(x)\, dx .$$

D'altra parte φ_2 aumenterà per riflessione di

$$\frac{1}{2}\frac{r}{n}\varphi_1(x)\, dx + \frac{1}{2}\frac{r}{n}\varphi_3(x)\, dx$$

e diminuirà parte per assorbimento, parte per riflessione verso l'esterno di

$$\frac{a}{n}\varphi_2(x)\, dx \quad \text{e} \quad \frac{1}{2}\frac{r}{n}\varphi_2(x)\, dx .$$

Si avrà dunque

$$\varphi_2' = \frac{1}{2}\frac{r}{n}\varphi_1 + \frac{1}{2}\frac{r}{n}\varphi_3 - \frac{a}{n}\varphi_2 - \frac{1}{2}\frac{r}{n}\varphi_2 . \tag{3}$$

Analogamente, considerando il passaggio di φ_3 da x a $x - dx$ risulta

$$\varphi_3' = -\frac{1}{2}\frac{r}{n}\varphi_1 - \frac{1}{2}\frac{r}{n}\varphi_2 + \frac{a}{n}\varphi_3 + \frac{1}{2}\frac{r}{n}\varphi_3 ; \tag{4}$$

e ponendo

$$\frac{1}{2}\frac{r}{n} = \alpha \quad , \quad \frac{1}{2}\frac{r}{n} + \frac{a}{n} = \beta, \tag{5}$$

si avrà il sistema:

$$\left\{\begin{aligned} \varphi_2' &= \alpha\varphi_1 + \alpha\varphi_3 - \beta\varphi_2 && (6)\\ \varphi_3' &= -\alpha\varphi_1 - \alpha\varphi_2 + \beta\varphi_3 . && (7)\end{aligned}\right.$$

Per risolverlo ricavo φ_3 dalla (6), derivo e sostituisco nella (7); ricavo φ_2 dalla (7) derivo e sostituisco nella (6). Tenuto conto della espressione (3) della φ_1 si ottiene

$$\begin{cases} \varphi_2'' + (\alpha^2 - \beta^2)\,\varphi_2 + \left(\alpha^2 + \alpha\beta + \dfrac{\alpha}{n}\right) e^{-\frac{x}{n}} = 0 \\ \varphi_3'' + (\alpha^2 - \beta^2)\,\varphi_3 + \left(\alpha^2 + \alpha\beta - \dfrac{\alpha}{n}\right) e^{-\frac{x}{n}} = 0; \end{cases}$$

e tenendo conto delle (5), per cui

$$\begin{cases} \alpha^2 - \beta^2 = -\dfrac{a}{n^2} \\ \alpha^2 + \alpha\beta + \dfrac{\alpha}{n} = \dfrac{r}{n^2} \\ \alpha^2 + \alpha\beta - \dfrac{\alpha}{n} = 0 \end{cases}$$

si avrà il sistema

$$\begin{cases} \varphi_2'' - \dfrac{a}{n^2}\,\varphi_2 + \dfrac{r}{n^2}\, e^{-\frac{x}{n}} = 0 & (8) \\ \varphi_3'' - \dfrac{a}{n^2}\,\varphi_3 = 0. & (9) \end{cases}$$

Per risolvere la (8) pongo

$$\varphi_2 = (y - 1)\, e^{-\frac{x}{n}} \tag{10}$$

essa diventerà

$$y'' - \frac{2}{n} y' + \frac{r}{n^2} y = 0. \tag{11}$$

E questa ha per soluzione generale

$$y = C_1 e^{k_1 x} + C_2 e^{k_2 x},$$

essendo k_1 e k_2 le radici dell'equazione algebrica

$$k^2 - \frac{2}{n} k + \frac{r}{n^2} = 0,$$

cioè

$$k_1 = \frac{1}{n} + \sqrt{\frac{a}{n^2}} \quad , \quad k_2 = \frac{1}{n} - \sqrt{\frac{a}{n^2}},$$

e quindi per la (10)

$$\varphi_2 = (y - 1)\, e^{-\frac{x}{n}} = C_1 e^{\sqrt{a}\frac{x}{n}} + C_2 e^{-\sqrt{a}\frac{x}{n}} - e^{-\frac{x}{n}}. \tag{12}$$

Le costanti C_1 e C_2 sono date dalle condizioni ai limiti. Per $x=\infty$ si ha $\varphi_2=0$, dunque $C_1=0$; per $x=0$ si ha $\varphi_2=0$; dunque $C_2=1$. Ne risulta

$$\varphi_2 = e^{-\sqrt{a}\frac{x}{n}} - e^{-\frac{x}{n}} . \tag{13}$$

L'assorbimento di questa parte è

$$A_2 = \int_0^\infty \frac{a}{n}[e^{-\sqrt{a}\frac{x}{n}} - e^{-\frac{x}{n}}]\,dx = \sqrt{a} - a . \tag{14}$$

Ed ora calcoliamo φ_3. La soluzione generale della (9) è

$$\varphi_3 = C_3 e^{k'x} + C_4 e^{k''x}$$

dove k' e k'' sono le radici di

$$k^2 = \frac{a}{n^2} .$$

Dunque

$$\varphi_3 = C_3 e^{\sqrt{a}\frac{x}{n}} + C_4 e^{-\sqrt{a}\frac{x}{n}} .$$

Poichè per $x=\infty$ $\varphi_3=0$ sarà $C_3=0$ e quindi

$$\varphi_3 = C_4 e^{-\sqrt{a}\frac{x}{n}} . \tag{15}$$

Per trovare C_4 osservo che $\varphi_3(0)$ è quanto dell'energia unità incidente esce dalla massa, cioè

$$C_4 = \varphi_3(0) = R = 1 - a - A_2 - A_3 , \tag{16}$$

dove A_3 è la porzione assorbita di φ_3. Ora

$$A_3 = \int_0^\infty \frac{a}{n} C_4 e^{-\sqrt{a}\frac{x}{n}} = C_4 \sqrt{a} ,$$

e quindi sostituendo in (16) e risolvendo:

$$C_4 = \frac{1-\sqrt{a}}{1+\sqrt{a}} .$$

Ne consegue

$$\varphi_3 = \frac{1-\sqrt{a}}{1+\sqrt{a}} e^{-\sqrt{a}\frac{x}{n}} \tag{17}$$

$$A_3 = \frac{1-\sqrt{a}}{1+\sqrt{a}} \sqrt{a} . \tag{18}$$

5. Riassumendo: In ogni punto della massa considerata, le quantità di energia propagantisi sono:

$$
\begin{cases}
\varphi_1 = e^{-\frac{x}{n}} & (1) \\
\varphi_2 = e^{-\sqrt{a}\frac{x}{n}} - e^{-\frac{x}{n}} & (13) \\
\varphi_3 = \frac{1-\sqrt{a}}{1+\sqrt{a}} e^{-\sqrt{a}\frac{x}{n}} & (17)
\end{cases}
$$

e quindi si propaga verso l'interno

$$\varphi_1 + \varphi_2 = e^{-\sqrt{a}\frac{x}{n}}, \tag{19}$$

mentre verso l'esterno si propaga la quantità:

$$\varphi_3 = \frac{1-\sqrt{a}}{1+\sqrt{a}} e^{-\sqrt{a}\frac{x}{n}}. \tag{20}$$

Entrambe seguono la legge esponenziale mentre la (13) no, e presenta un massimo per una profondità

$$x = -\frac{n}{2}\frac{\log a}{1-\sqrt{a}}$$

che cresce con n, cioè con la rarefazione della massa, e col diminuire di a.

L'assorbimento totale e il potere riflettente saranno:

$$A = a + A_2 + A_3 = 2\frac{\sqrt{a}}{1+\sqrt{a}} > a, \tag{21}$$

$$R = \frac{1-\sqrt{a}}{1+\sqrt{a}}. \tag{22}$$

Il rapporto

$$\frac{A}{a} = \frac{2}{a+\sqrt{a}} \tag{23}$$

ci dice che l'efficacia della suddivisione della massa è tanto maggiore quanto a è più piccolo, per cui se nelle diverse parti dello spettro a presenta notevoli differenze, A le presenterà molto attenuate.

Le curve della fig. 2 fanno vedere come dipendano A e R da a. Si vede p. es. che, mentre a varia da 0,9 a 0,5, A varia da 0,974 a 0,829 e poichè non è probabile che a assuma valori piccoli possiamo ammettere che l'emissione e l'assorbimento siano *sensibilmente* eguali a quelli del corpo nero.

Non è forse inopportuno notare che vale anche la legge del coseno e che per conseguenza le variazioni d'intensità sul disco solare sono dovute esclusivamente all'assorbimento dell'atmosfera solare.

6. Ho già detto che la presenza dei gas intorno alle particelle deve avvicinare ancor più l'emissione a quella del corpo nero. Restano da vedere gli effetti della diffrazione e della variazione del potere riflettente coll'angolo d'incidenza.

Il primo effetto è simmetrico rispetto al piano diametrale della goccia perpendicolare al raggio incidente, presentando un minimo per questo piano. Ciò farà variare la distribuzione dell'energia intorno alla goccia, ma non impedirà che una metà si trovi da una parte del piano diametrale parallelo al piano limite, e l'altra metà dalla parte opposta. La sola azione che potrà

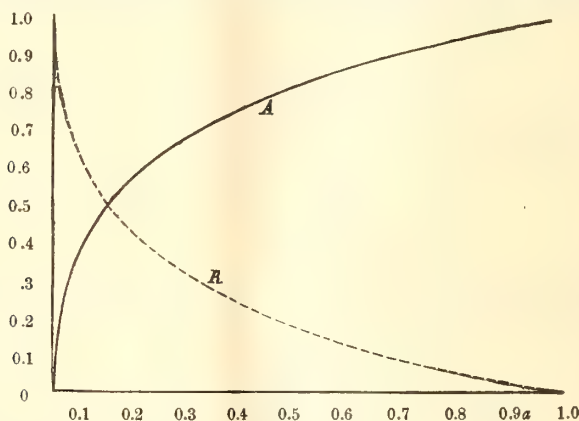



Fig. 2.

avere sul valore di A sarà dovuta al suo effetto combinato colla variazione del potere riflettente: essa sarà ad ogni modo trascurabile.

Resta a vedere l'effetto della variazione di r. Ciò farà variare i coefficienti delle equazioni (3) e (4) e i risultati saranno più complicati.

Ma si può vedere facilmente, e me lo conferma un calcolo fatto in un caso particolare, che le variazioni non saranno notevoli, perchè l'aumento di r coll'angolo d'incidenza, farà da una parte penetrare più profondamente nella massa l'energia, d'altra parte farà crescere la porzione di φ_3 che si riflette verso l'esterno, stabilendosi così un certo compenso.

In complesso dunque si può conchiudere che *la fotosfera solare irradia come un corpo perfettamente o almeno approssimatamente nero.*

E. M.

Publicazioni della R. Accademia dei Lincei.

Serie 1ª — Atti dell'Accademia pontificia dei Nuovi Lincei, Tomo I-XXIII.
Atti della Reale Accademia dei Lincei. Tomo XXIV-XXVI.

Serie 2ª — Vol. I. (1873-74).
Vol. II. (1874-75).
Vol. III. (1875-76). Parte 1ª Transunti.
2ª Memorie *della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.*
3ª Memorie *della Classe di scienze morali, storiche e filologiche.*
Vol. IV. V. VI. VII. VIII.

Serie 3ª — Transunti. Vol. I-VIII. (1876-84).
Memorie *della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.* Vol. I. (1, 2). — II. (1, 2). — III-XIX.
Memorie *della Classe di scienze morali, storiche e filologiche.* Vol. I-XIII.

Serie 4ª — Rendiconti Vol. I-VII. (1884-91).
Memorie *della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.* Vol. I-VII.
Memorie *della Classe di scienze morali, storiche e filologiche.* Vol. I-X.

Serie 5ª — Rendiconti *della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.* Vol. I-XVIII. (1892-1909). 2° Sem. Fasc. 6°.
Rendiconti *della Classe di scienze morali, storiche e filologiche.* Vol. I-XVII. (1892-1908).
Memorie *della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.* Vol. I-VII. Fasc. 8°.
Memorie *della Classe di scienze morali, storiche e filologiche.* Vol. I-XII.

CONDIZIONI DI ASSOCIAZIONE
AI RENDICONTI DELLA CLASSE DI SCIENZE FISICHE, MATEMATICHE E NATURALI DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

I Rendiconti della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali della R. Accademia dei Lincei si pubblicano due volte al mese. Essi formano due volumi all'anno, corrispondenti ognuno ad un semestre.

Il prezzo di associazione per ogni volume e per tutta l'Italia di L. **10**; per gli altri paesi le spese di posta in più.

Le associazioni si ricevono esclusivamente dai seguenti editori-librai:

Ermanno Loescher & C.° — *Roma, Torino* e *Firenze.*
Ulrico Hoepli. — *Milano, Pisa* e *Napoli.*

INDICE

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

Comunicazioni pervenute all'Accademia sino al 19 settembre 1909.

MEMORIE E NOTE DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

E. Mancini *Segretario d'ufficio, responsabile.*

Abbonamento postale.

Pubblicazione bimensile. *Roma 3 ottobre 1909.* N. 7.

ATTI

DELLA

REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCVI.

1909

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

Volume XVIII.° — Fascicolo 7°

Comunicazioni pervenute all'Accademia sino al 3 ottobre **1909.**

2° SEMESTRE.

ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1909

ESTRATTO DAL REGOLAMENTO INTERNO

PER LE PUBBLICAZIONI ACCADEMICHE

I.

Col 1892 si è iniziata la *Serie quinta* delle pubblicazioni della R. Accademia dei Lincei. Inoltre i *Rendiconti* della nuova serie formano una pubblicazione distinta per ciascuna delle due Classi. Per i *Rendiconti* della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali valgono le norme seguenti:

1. I *Rendiconti* della Classe di scienze fisiche matematiche e naturali si pubblicano regolarmente due volte al mese; essi contengono le Note ed i titoli delle Memorie presentate da Soci e estranei, nelle due sedute mensili dell'Accademia, nonchè il bollettino bibliografico.

Dodici fascicoli compongono un volume, due volumi formano un'annata.

2. Le Note presentate da Soci o Corrispondenti non possono oltrepassare le 12 pagine di stampa. Le Note di estranei presentate da Soci, che ne assumono la responsabilità, sono portate a 6 pagine.

3. L'Accademia dà per queste comunicazioni 75 estratti gratis ai Soci e Corrispondenti, e 50 agli estranei: qualora l'autore ne desideri un numero maggiore, il sovrappiù della spesa è posta a suo carico.

4. I *Rendiconti* non riproducono le discussioni verbali che si fanno nel seno dell'Accademia; tuttavia se i Soci, che vi hanno preso parte, desiderano ne sia fatta menzione, essi sono tenuti a consegnare al Segretario, seduta stante, una Nota per iscritto.

II.

1. Le Note che oltrepassino i limiti indicati al paragrafo precedente, e le Memorie propriamente dette, sono senz'altro inserite nei Volumi accademici se provengono da Soci o da Corrispondenti. Per le Memorie presentate da estranei, la Presidenza nomina una Commissione la quale esamina il lavoro e ne riferisce in una prossima tornata della Classe.

2. La relazione conclude con una delle seguenti risoluzioni. - *a*) Con una proposta di stampa della Memoria negli Atti dell'Accademia o in sunto o in esteso, senza pregiudizio dell'art. 26 dello Statuto. - *b*) Col desiderio di far conoscere taluni fatti o ragionamenti contenuti nella Memoria. - *c*) Con un ringraziamento all'autore. - *d*) Colla semplice proposta dell'invio della Memoria agli Archivi dell'Accademia.

3. Nei primi tre casi, previsti dall'art. precedente, la relazione è letta in seduta pubblica, nell'ultimo in seduta segreta.

4. A chi presenti una Memoria per esame è data ricevuta con lettera, nella quale si avverte che i manoscritti non vengono restituiti agli autori, fuorchè nel caso contemplato dall'art. 26 dello Statuto.

5. L'Accademia dà gratis 75 estratti agli autori di Memorie, se Soci o Corrispondenti, 50 se estranei. La spesa di un numero di copie in più che fosse richiesto, è messa a carico degli autori.

RENDICONTI

DELLE SEDUTE

DELLA REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

MEMORIE E NOTE
DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

Comunicazioni pervenute all'Accademia sino al 3 ottobre 1909.

Chimica. — *Le combinazioni del selenio e del tellurio col mercurio* [1]. Nota di Giovanni Pellini, presentata dal Socio G. Ciamician.

Sulla natura delle combinazioni del selenio e del tellurio col mercurio non si hanno che delle notizie incomplete e di data non recente. Vengono descritti nei trattati di chimica un seleniuro HgSe ed un telluro HgTe i quali si riscontrano anche in natura e costituiscono i minerali Tiemannite (HgSe) e Coloradoite (HgTe) [2]. Inoltre le proprietà del seleniuro e ancor più del tellururo assomigliano in qualche punto alle amalgame, poichè tanto il selenio che il tellurio triturati in mortaio con del mercurio vi si combinano dando luogo ad una massa lucente scorrevole che ha l'aspetto delle amalgame: ciò è reso verosimile anche dalle proprietà debolmente elettropositive del tellurio e del selenio [3].

Mi è parso perciò non del tutto inutile l'indagare nuovamente la natura di queste combinazioni, applicandovi anche i metodi dell'analisi termica che hanno servito a chiarire, oltre che ad altri metodi, la vera costituzione delle amalgame.

Seleniuro di mercurio HgSe
(Con la collaborazione di R. Sacerdoti).

Berzelius [4], l'ottenne per riscaldamento dei due elementi: se il mercurio è in eccesso distilla per il primo, e rimane una massa bianca come

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto di chimica generale della R. Università di Padova.
(2) Groth, *Chemische Krystallographie*, Erster Teil, pag. 152.
(3) Abegg, Handbuch der anorg. Chemie, Band II, *2*, pag. 633.
(4) Moissan, *Traité de Chimie minérale*, Vol. V, pag. 324.

lo stagno e coerente, che poi distilla a temperatura un po' superiore: se il selenio è in eccesso distilla per il primo e rimane una massa grigio cristallina chiamata seleniuro di mercurio al massimo.

Anche e Ulsmann (1) l'ottiene per riscaldamento diretto dei due elementi nei rapporti atomici Hg:Se, oppure 2 Hg:Se. In quest'ultimo caso distilla prima il mercurio: in entrambi i casi sublima ad alta temperatura una massa cristallina splendente.

In seguito Margottet (2) studia i prodotti che hanno natura di amalgama. Questa si ottiene triturando con mercurio il selenio vetroso. La combinazione è lenta e la massa pastosa di colore bianco-stagno diventa a poco a poco nera pulverulenta, ciò che succede rapidamente a 400°: il prodotto possiede allora la composizione HgSe ($d = 8,165$). Invece il selenio rosso ottenuto per precipitazione dopo esser stato portato rapidamente a 100° non si combina col mercurio a temperatura ordinaria, ciò che succede per riscaldamento a 440° per 24 ore. Il seleniuro così ottenuto e sublimato in tubo chiuso nel vuoto a 460° forma cristalli grigio-ferro, monometrici ($d = 8,21$).

Infine il Little (3) afferma di aver ottenuto, ripetendo le esperienze di Berzelius un sublimato di cristalli aventi la composizione Hg_2Se ($d = 8,877$). Tale seleniuro mercuroso è però negato dagli altri sperimentatori ed anche da noi.

Le esperienze da noi eseguite confermano l'esistenza del seleniuro di mercurio HgSe: però molte delle osservazioni dei citati autori devono essere corrette, perchè per la maggior parte dei casi essi dovevano trovarsi in presenza di seleniuro con eccesso di selenio.

La combinazione diretta dei due elementi per opera del calore avviene lentamente. Se al mercurio contenuto in una provetta di vetro poco fusibile si aggiunge del selenio vetroso o cristallino finamente polverizzato e poi si riscalda, il selenio fonde ed a temperatura più alta avviene la combinazione: però quando si arriva a circa 400°, tutti i miscugli in proporzione maggiore di 33 atomi su 100 di miscela, distillano mercurio: se si riscalda ora con rapidità la massa residua, costituita dal composto con selenio in eccesso, fino a 600°-650°, essa sublima integralmente depositandosi sulle pareti fredde del tubo in bei cristalli di color nero violaceo. Queste esperienze provano che alla pressione ordinaria la combinazione avviene solo in presenza di un eccesso di selenio, la cui separazione dal composto è difficile: necessita ricorrere ad una distillazione lenta e frazionata a temperature successivamente crescenti: in ultimo si ottiene un prodotto cristallino corrispondente esattamente alla formola HgSe.

(1) Liebig's Annalen, *116*, 122 (1860).
(2) Moissan, l. cit., Ann. Sc. Éc. Norm. (2)-8-279 (1879).
(3) Liebig's Annalen, *112*, 214 (1859).

Una miscela precedentemente fusa (atomi % di selenio = 68) venne sottoposta a distillazione in una provetta dapprima a 400°, poi a 450°-500° -600°-700° separando mano mano i prodotti di distillazione. Prima di 600° la parte distillata è piccola e costituita in gran parte di selenio: a 600° distilla la maggior parte della massa e rimane sul fondo un residuo nero cristallino. Il prodotto raccolto a 600° dimostrò di contenere il 44,36 % in peso di mercurio (¹). Il residuo cristallino portato in seguito a 700° sublimò completamente. L'analisi diede:

	Trovato	Calcolato per HgSe
Hg	70,65 %	71,63 %

Un altro miscuglio all'incirca nelle proporzioni uguali al precedente, preparato per fusione e sottoposto allo stesso trattamento diede, per la parte sublimata sopra 600° il seguente risultato analitico:

	Trovato	Calcolato per HgSe
Hg	71.44 %	71.63 %

La combinazione completa quando i due elementi sono mescolati nel rapporto atomico 1:1 avviene solo in tubo chiuso e ad elevata temperatura. Se il tubo chiuso viene riscaldato solo dal lato ove si trova la miscela a 400°-500°, anche dopo parecchio tempo rimane del mercurio libero: occorre immergerlo completamente in un bagno ad aria o a sabbia e mantenerlo a 550°-600 per diverso tempo: in tal modo per la pressione del mercurio che tende a sfuggire alla reazione, questa si opera in modo completo. La massa così ottenuta ha aspetto cristallino e non vi è nessuna traccia di mercurio libero. Ridotta in polvere e scaldata in tubo aperto sublima tutta sopra 600° senza scomposizione.

	Trovato	Calcolato per HgSe
Hg	71.54 %	71.63 %

Anche nel vuoto sublima facilmente senza decomposizione.

	Trovato	Calcolato per HgSe
Hg	71.84 %	71.63 %

È noto che triturando in mortaio del selenio con molto mercurio si ottengono delle masse pastose aventi l'aspetto delle amalgame. A differenza

(¹) Le analisi vennero eseguite col metodo elettrolitico di Schmit (A. Classen, *Quant. Analyse durch Elektrolyse*, V ediz., 1908, pag. 259). Si scioglie la sostanza in acqua regia, poi si neutralizza con potassa caustica e si aggiunge 3-5 gr. di cianuro potassico: si diluisce con acqua nella capsula di Classen e si elettrolizza con una densità di corrente $ND_{100} = 0{,}03$ Ampère. Il metodo fornisce risultati un po' superiori al vero.

di quanto afferma il Margottet, tanto il selenio vetroso quanto quello cristallino si amalgamano: però occorre triturare parecchio tempo prima di ottenere una pasta omogenea di color grigio-piombo. Per conoscere la natura di questa amalgama vennero istituiti diversi saggi analitici.

I prova. — L'amalgama appena preparata venne filtrata a pressione ridotta attraverso pelle di camoscio. La polvere nera rimasta sulla pelle e che a forte ingrandimento non dimostra contenere mercurio libero, diede all'analisi

	Trovato	Calcolato per HgSe
Hg	55.81 %	71.63 %

II prova. — Amalgama trattata come la precedente, ma dopo prolungata triturazione. Hg trovato = 70.69 %.

III prova. — Amalgama filtrata attraverso pelle di camoscio e poi sfregata leggermente su lamina di rame. Hg trovato = 69.13 %.

IV prova — Come la III; Hg trovato = 65.51 %.

Quando le amalgame vengono lasciate a sè per diverso tempo esse separano una polvere nera e ciò si ottiene più facilmente per moderato riscaldamento. Triturando di nuovo si ottiene la stessa massa pastosa primitiva. Sulla natura di queste amalgame quindi si può dire che il selenio si combina col mercurio formando il seleniuro: tuttavia la combinazione è lenta ed incompleta come dimostrano le analisi: per triturazione si forma così una massa pastosa apparentemente omogenea che poi per riposo o per filtrazione o per riscaldamento separa facilmente il mercurio in eccesso: essa perciò risulta costituita da un miscuglio meccanico di mercurio e composto.

Vennero eseguite infine con le miscele ricche in selenio delle ricerche mediante l'analisi termica. Non è stato possibile però costruire un diagramma di fusione del sistema HgSe, in causa del comportamento del selenio alla fusione. Tuttavia si è dedotto qualche dato interessante.

I. Curve di congelamento. — Se si sottopongono le miscele dei due elementi nelle proporzioni di 98, 95, 90, 80, 70 atomi per cento di selenio alla fusione fino a 500-550° si ottiene una massa costituita da una parte liquida ed una parte che non si scioglie. Non è possibile riscaldare a temperatura più elevata, perchè come già si disse, distillerebbe tutto il prodotto. Per raffreddamento si ottiene quasi sempre un solo arresto termometrico, variante nelle diverse prove fra 132° e 139°. Benchè nella durata degli arresti non vi sia regolarità, pure le miscele più ricche in selenio presentano un arresto di durata più lunga che le altre. Fino alle dette temperature la massa non è solida, ma fortemente vischiosa: dopo la massa è solida ed ha l'aspetto cristallino caratteristico del selenio metallico.

II. — Le curve di fusione delle stesse miscele presentano un arresto termometrico compreso fra 216° e 218°. Il selenio puro fonde a 220°. Si può dunque concludere che il seleniuro Hg Se si scioglie pochissimo nel selenio anche a temperatura elevata. L'arresto termometrico delle curve di fusione corrisponde all'eutectico Se + Hg Se. L'arresto termometrico delle curve di congelamento è dovuto alla rapida trasformazione del selenio soprafuso nella forma stabile del selenio grigio metallico [1].

Tellururo di mercurio Hg Te
(Con la collaborazione di C. Aureggi).

Le notizie che si hanno sul tellururo di mercurio sono ancor meno precise di quelle sul seleniuro.

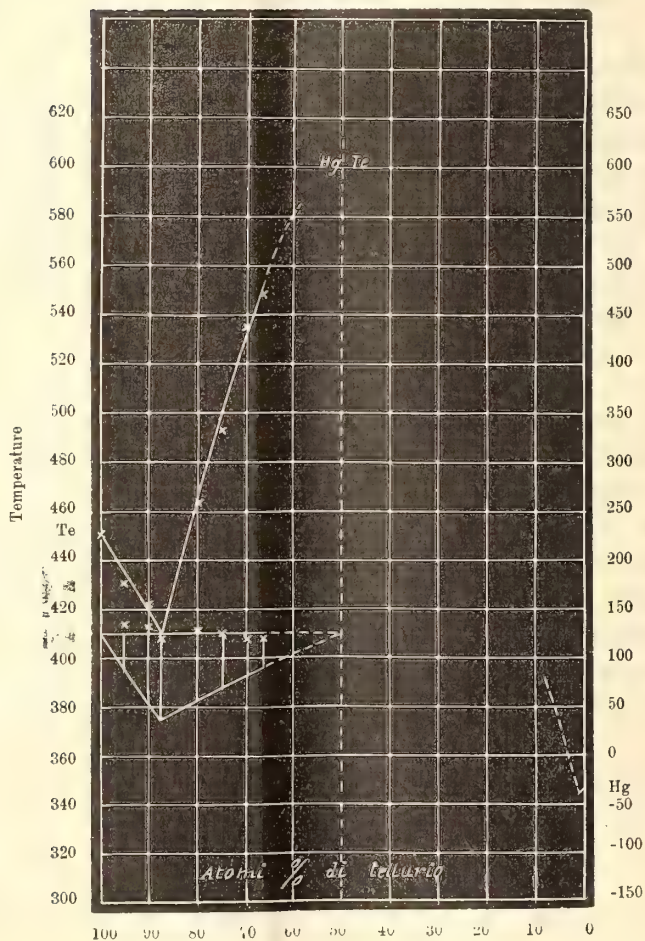
Klaproth e Berzelius affermano che il tellurio ed il mercurio formano una amalgama bianco-stagno.

Soltanto il Margottet [2] ha eseguito qualche ricerca più estesa; ma i suoi dati sono poco chiari e meritano poca fiducia. Egli afferma che il tellurio si combina al mercurio, ma che per riscaldamento del composto in un gas inerte alla pressione ordinaria o nel vuoto, il mercurio si separa completamente per distillazione. Prepara il composto scaldando il tellurio in un tubo contenuto in un forno a riverbero e attraversato da una corrente di vapori mercuriali e idrogeno: nella combinazione si sviluppa calore ed avvengono delle piccole esplosioni: ottiene così una polvere amorfa impregnata di mercurio libero che elimina per ulteriore riscaldamento a 360° in una corrente di gas inerte o nel vuoto sebbene già a tale temperatura il composto si decomponga in parte.

La natura spiccatamente metallica del tellurio ci ha permesso di applicare con buoni risultati i metodi dell'analisi termica. Le miscele di mercurio e tellurio in polvere reagiscono per riscaldamento con facilità sviluppando una notevole quantità di calore. Sottoposte alla fusione si trasformano in una massa completamente fusa purchè il tellurio sia in eccesso sul mercurio e precisamente fino ad un contenuto minimo di circa 66 atomi per 100 di miscela. Le miscele meno ricche in tellurio a temperatura elevata si decompongono con messa in libertà di mercurio, le cui goccioline di condensazione cadendo nella massa fusa producono quelle esplosioni osservate dal Margottet. Non è stato possibile perciò costruire un diagramma completo di equilibrio del sistema Te - Hg.

Le ricerche vennero eseguite mediante una pila Pt - Pt Rd ed un galvanometro di Siemens e Halske.

[1] R. Marc, *Die physikalisch-chemischen Eigenschaften des metallischen Selens.*
[2] Moissan, *Traité de Chimie minérale,* Vol. V, pag. 328.

Atomi di Te per 100 di miscela	Temperatura superiore iniziale di cristallizzazione	Temperature eutectiche	Durate eutectiche in secondi
100	451°	—	—
95	431°	414°	141
90	422°	413°	218
87.8	—	408°.5	346
80	464°	411°	262
75	493°	410°	199
70	535°	408°	152
66.6	548°	408°	143
60	?	413°	?

Tutti i miscugli studiati presentano nelle curve di solidificazione un rallentamento termometrico ed un arresto eutectico a 410°. Dalla forma del diagramma rappresentante i tempi di durata entectica si deduce l'esistenza di un tellururo di mercurio Hg Te che però alla pressione ordinaria fonde con decomposizione, ed il limite più alto di stabilità corrisponde a 550° circa. L'eutetico Te + Hg Te corrisponde ad una concentrazione di 87 atomi °/₀ di Te, ed ha un aspetto cristallino assai netto. Il tellurio si scioglie assai poco nel mercurio, come lo comprova il piccolissimo ed incerto abbassamento del punto di fusione del mercurio corrispondente all'eutectico Hg Te + Hg.

Alla temperatura ordinaria il tellurio triturato in mortaio con del mercurio si combina assai più facilmente del selenio ed in modo completo, dando luogo ad una massa pastosa di color bianco grigiastro, ma con aspetto più metallico di quella del selenio. Per filtrazione, per lungo riposo o meglio per moderato riscaldamento si isola in polvere grigio-scura il composto Hg Te. Anche un miscuglio nei rapporti atomici 1:1 forma per triturazione una pasta dura avente l'aspetto noto delle amalgame liquide. Però dopo un riposo di molte ore si trasforma in una polvere grigio-nera.

Infine venne tentata la distillazione nel vuoto del composto. Esso si decompone ad una temperatura un po' superiore a quella di ebullizione del mercurio, cioè a circa 370°.

Chimica-fisica. — *Modificazioni delle proprietà chimico-fisiche del siero di sangue riscaldato a 55°-60° C* [1]. Nota del dott. G. Quagliariello, presentata dal Corrispondente F. Bottazzi.

Sulle modificazioni che subiscono le proprietà chimico-fisiche del siero di sangue esposto per un tempo più o meno lungo alla temperatura di 55°-60° C, non esistono altre ricerche all'infuori di quelle di Dietrich, v. Zeynek, G. P. Pick [2] i quali non trovarono differenze degne di nota fra siero di sangue scaldato e non scaldato riguardo al punto di congelamento e alla conduttività elettrica. Sicchè non mi è parso inutile tornare sull'argomento e studiare altre proprietà chimico-fisiche; tanto più che anche sulla natura chimica delle mutazioni che subiscono le proteine del siero, esposte alla temperatura di 55°-60° C, non esiste completo consentimento fra gli autori che si sono occupati dell'argomento. Infatti, mentre Starke [3] ritiene che a 56° C le albumine si trasformino in globuline, L. Moll [4], dubitando che i corpi

[1] Dal Laboratorio di Fisiologia sperimentale della R. Università di Napoli.
[2] Berlin., Klin. Wochenschrift, n. 43, 1902.
[3] Starke, Zeitschr. f. Biologie, XL, 419 e 494.
[4] L. Moll, Hofmeister's Beiträge, IV, 563.

che allo Starke erano parsi globuline fossero tali, e piuttosto degli « albuminati », fece una serie di ricerche, le quali lo portarono alla conclusione che a 56° C, le albumine si trasformano in globuline, e solo a 60° accanto alle globuline compaiono delle alcalialbumine. E l'argomento mi sembra importante anche dal punto di vista pratico, giacchè ancora oggi è uso sopprimere o attenuare il potere tossico d'un siero mediante il riscaldamento.

In questi miei esperimenti ho studiato:

1°. *L'influenza del riscaldamento*, a 55°-60° C., più o meno protratto, *sulla conduttività elettrica specifica* del siero. Le determinazioni di conduttività vennero fatte coll'apparecchio di Kohlrausch alla temperatura costante di 37° C.

2°. *L'influenza del riscaldamento sulla viscosità.* Le determinazioni vennero fatte col viscosimetro di Ostwald, alla temperatura costante di 37° C, tenendo conto soltanto del tempo di deflusso. Il viscosimetro da me usato aveva una capacità di 2 cm^3: il tempo di deflusso dell'acqua distillata a 37° C. era eguale a $1', 51'', \frac{2}{5} = 557$ quinti di secondo.

3°. *La precipitazione della globulina, mediante la dialisi a temperatura ambiente*, del siero normale e del siero riscaldato per un tempo più o meno lungo.

4°. *La precipitazione delle globuline mediante la dialisi a 55°-60° C.* La dialisi venne fatta in tubi di *viscose* Leune, contro acqua distillata a cui, quando la dialisi avveniva a temperatura ambiente, s'aggiungeva cloroformio per evitare la putrefazione.

5°. *La velocità di coagulazione termica del siero normale e del siero esposto per un tempo piuttosto lungo all'azione del calore.* Per queste determinazioni mi son servito dell'apparecchio di Sabbatani e Buglia (1).

Mi son servito di sangue di bue o di cane. Dopo 24 ore dalla coagulazione si raccoglieva il siero, che, se non era perfettamente limpido, veniva centrifugato.

Esperimento I (1-IV-'909). Siero di sangue di bue.

Si riscalda a 55°-60° per due ore. Indi si mette a dializzare in un tubo di « viscose » Leune contro acqua distillata senza cloroformio. In un altro tubo simile si mette a dializzare anche contro acqua senza cloroformio lo stesso siero non riscaldato. Al 2° giorno si nota subito una differenza che poi si segue per più giorni di seguito: Il siero riscaldato non lascia depositare le globuline se non molto più tardi, e il precipitato è più scarso di quello del siero normale.

Esperimento II (5-IV-'909). Siero di sangue di cane.

Si mette a dializzare contro acqua distillata nella stufa a 55°-60° C. Si cambia l'acqua due volte al giorno. Dopo due giorni, si nota uno scarsissimo precipitato globulinico. Il siero limpidissimo viene esaminato. Non diventa nemmeno opalescente all'ebollizione, ma la soluzione di $CaCl_2$ aggiunto al liquido ancora caldissimo produce abbon-

(1) L. Sabbatani e G. Buglia, Archivio di Fisiologia, III, 154.

dante precipitato. L'alcool non precipita le proteine, vi produce solo lievissima opalescenza. L'aggiunta soluzione di $H_2SO_4 \frac{N}{100}$ produce abbondante precipitato, anche se se ne aggiunge molto, ma un eccesso ridiscioglie il precipitato.

Esperimento III (19-V-1909). Siero di sangue di bue.

1° campione: Si mette a dializzare a temperatura ambiente contro acqua distillata e cloroformio. L'acqua si cambia in giorni alterni. Dopo due giorni compare il precipitato globulinico. Dopo 20 giorni il precipitato è abbondante. Si esamina il siero:

Liquido opalescente. Diventa lattiginoso all'ebollizione. Il $CaCl_2$ a caldo agevola e rende più abbondante la fiocchificazione. L'$H_2SO_4 \frac{N}{100}$ in traccie, dà un precipitato solubilissimo in un eccesso di acido. L'alcool dà abbondante precipitato.

Influenza del riscaldamento a 55°-60° e sulla viscosità del siero di sangue.

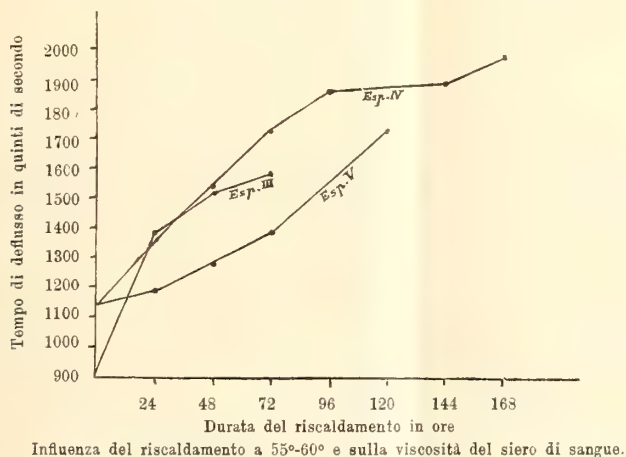



Fig. 1.

2° campione: Riscaldato per due ore a 55°-60° C, e messo poi a dializzare contro acqua distillata più cloroformio, a temperatura ambiente. Si cambia l'acqua in giorni alterni. Dopo due giorni compare uno scarso precipitato che va man mano crescendo, ma dopo 20 giorni, è molto meno abbondante che nel 1° campione.

3° campione: Siero riscaldato per 24 ore a 55°-60° C, e messo poi a dializzare a temperatura ambiente contro acqua distillata più cloroformio. Si cambia l'acqua in giorni alterni. Dopo due giorni si nota appena una traccia di precipitato. Al 20° giorno il precipitato è sempre scarsissimo.

4° campione: Siero riscaldato per 48 ore a 55°-60° C, e messo poi a dializzare a temperatura ambiente contro acqua distillata più cloroformio. Si cambia l'acqua in giorni alterni. Dopo 20 giorni di dialisi non v'è traccia di precipitato.

Esame del siero: Liquido opalescente. Nessuna modificazione all'ebollizione. Il $CaCl_2$ a caldo dà un abbondantissimo precipitato. L'$H_2SO_4 \frac{N}{100}$ dà anche abbondantissimo precipitato poco solubile in un eccesso di acido. L'alcool aumenta lievemente l'opalescenza.

5° campione: Si determina la conduttività elettrica e il tempo di deflusso del siero normale, e poi vien messo a riscaldare. A intervalli determinati, si determina ancora la conduttività elettrica e il tempo di deflusso. I valori sono segnati nella tabella I. Le variazioni del tempo di deflusso per questo come pei successivi esperimenti sono espressi graficamente nella fig. 1.

Tabella I.

Durata del riscaldamento	Tempo di deflusso (a 37° C) in quinti di secondo	Conduttività elettrica (a 37° C
Siero normale. .	1140	$k = 160 \times 10^{-4}$
Ore 2.	1145	164
» 4.	1147	166
» 6.	1150	164
» 24.	1190	164
» 48.	1288	166
» 72.	1393	164
» 120.	1695	166

Esperimento IV (18-VI-'909). Siero di sangue di bue.

1°. Si determina il tempo di deflusso e la conduttività elettrica sul siero normale, e sul siero riscaldato.

I valori sono segnati nella tabella II.

Tabella II.

Durata del riscaldamento	Tempo di deflusso (a 37° C) in quinti di secondo	Conduttività elettrica (a 37° C)	*Osservazioni*
Siero normale. .	1140	$k = 136 \times 10^{-4}$	
Ore 2.	1213	138	
» 4.	1293	135	
» 24.	1366	137	
» 48.	1389	136	
» 72.	1740	140	Compare un po' di precipitato.
» 96.	1860	137	
» 144.	1880	137	
» 168.	1990	137	

2°. Quattro campioni di siero in 4 tubi di vetro chiusi con tappo a smeriglio sono messi a riscaldare a bagno maria nella stufa a 55°-60° C.

Il 1° si rimette a temperatura ambiente dopo 2 giorni: resta fluido.
2° » » » 4 » »
3° » » » 8 » »
4° » » » 12 giorni: il giorno dopo il siero è gelificato.

Esperimento V (20-VI-'909). Siero di sangue di cane.

In questo esperimento si seguono soltanto le variazioni di conduttività elettrica e di tempo di deflusso, che sono segnate nella tabella III.

Tabella III.

Durata del riscaldamento	Tempo di deflusso (a 37° C in quinti di secondo	Conduttività elettrica (a 37° C)	*Osservazioni*
Siero normale . .	901	$k = 151 \times 10^{-4}$	Siero limpidissimo.
Ore 2	913	152	
» 24	1370	152	Lievemente opalescente.
» 48	1525	150	Fortemente opalescente.
» 72	1580	155	

Esperimento VI (24-6-'909). Siero di sangue di bue.

Si determina la velocità di coagulazione a 67° C = 20′.

Un campione in un tubo da saggio ben chiuso si riscalda per 8 giorni (4-5 ore al giorno) a 50° C e se ne determina di nuovo alla stessa temperatura, la velocità di coagulazione. Essa è uguale a 39′.

I miei esperimenti dimostrano i seguenti fatti:

1°. Il siero di sangue, prima riscaldato a 55°-60° C, poi messo a dializzare, lascia precipitare le globuline più tardi che lo stesso siero non riscaldato, e tanto più tardi quanto più lunga fu la durata del riscaldamento. Inoltre, la quantità di globuline che precipita è molto minore di quella che nello stesso tempo precipita da un siero non riscaldato.

2°. Le proteine del siero riscaldato e dializzato si comportano alle comuni reazioni (calore, alcool, aggiunta di $CaCl_2$ a caldo, soluzione $\frac{n}{100}$ di H_2SO_4 ecc.), come proteine fortemente alcaline.

3°. La conduttività elettrica del siero riscaldato, anche per più giorni, non differisce notevolmente da quella del siero normale.

4°. La viscosità del siero riscaldato è sempre maggiore di quella del siero normale, e tanto più quanto più lunga fu la durata del riscaldamento.

5°. Il riscaldamento a 55°-60° C, prolungato per non meno di 12 giorni, fa sì che il siero, portato poi alla temperatura dell' ambiente (circa 22°-23° C), dopo un certo tempo, spontaneamente gelifica.

6°. La velocità di coagulazione termica del siero riscaldato è notevolmente inferiore a quella del siero normale.

Ora a me sembra che tutti questi fatti non ammettano altra spiegazione che quella di una trasformazione delle proteine del siero, per azione blanda ma prolungata del calore, in alcaliproteine. Evidentemente, il riscaldamento espelle una parte dell'acido carbonico del siero, l'alcalinità di esso aumenta,

e i fatti osservati dimostrano che gli alcali normalmente esistenti sono sufficienti a trasformare le sieroproteine in alcaliproteine. L'azione degli alcali, però, non può essere nei miei esperimenti assai profonda, perchè io non ho mai potuto constatare una diminuzione della viscosità seguente all'aumento, come avviene quando si aggiunge alcali (NaHO) al siero dializzato (1), e come sarebbe certamente anche avvenuto nel caso mio, in conseguenza della scissione idrolitica delle proteine. La detta azione tuttavia è tanto forte quanto basta ad iniziare l'alterazione dei colloidi del siero, alterazione che si rivela non solo coll'aumento della viscosità, ma anche colla *perdita della tossicità del siero, giacchè non altrimenti va interpretata la pratica empirica che batteriologi e patologi seguono da tempo per togliere ai sieri la loro tossicità.*

Recentemente Pauli e Handowsky (2) hanno osservato che anche gli acidi (cloridrico, ossalico, citrico, ecc.), aggiunti alla soluzione di sieralbumina (siero di sangue perfettamente dializzato), prima (fino a un certo grado di concentrazione dell'acido), ne elevano, e poi abbassano la viscosità. Ho detto delle osservazioni analoghe di Schorr (3) per aggiunte di alcali, e delle mie nelle quali agivano gli alcali proprí del siero. Pauli e Handowsky dànno una interpretazione complicata del fenomeno. Se l'albumina è da considerarsi come un elettrolito anfotero, ciò che vale per l'aggiunta di acidi dovrebbe valere anche per l'aggiunta degli alcali. Ma prima di sottoporre a discussione questo punto, sarà necessario fare ricerche su siero dializzato con varie specie di basi più o meno dissociabili.

Intanto voglio osservare che la tardiva gelificazione del siero potrebbe forse essere considerata come il punto estremo dell'aumento di viscosità.

Chimica — *Solubilità allo stato solido fra composti aromatici ed i relativi esaidrogenati* (4). Nota di L. Mascarelli e V. Babini, presentata dal Socio G. Ciamician.

In alcuni lavori precedenti (5) compiuti da uno di noi assieme al dottor Pestalozza, già ci occupammo di studiare il comportamento crioscopico tra composti aromatici ed i relativi derivati esaidrogenati. Basandoci sui dati sperimentali, poco numerosi del resto, sino allora noti si poteva essere indotti a credere, che fossero capaci di dare cristalli misti composti a catena

(1) K. Schorr. Biochem. Zeitschr., XIII, 172, 1908.

(2) Pauli e Handowsky, Biochem. Zeitschr., XVIII, 340, 1909.

(3) Loc. cit.

(4) Rend. R. Acc. Lincei. 1907, II, 567; id., 1908, I, 601.

(5) Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica generale della R. Università di Bologna, luglio 1909.

chiusa coi loro derivati idrogenati fino a che, ben inteso, gli atomi di idrogeno addizionati non togliessero la struttura ciclica.

Le esperienze da noi fatte nel 1907 invece portarono alla conclusione, che ogni qualvolta si sciolga la sostanza esaidrogenata nel relativo composto aromatico non si osserva anomalìa crioscopica: se poi si scioglie il composto aromatico nel relativo esaidrogenato si ha anomalìa spiccata, la quale venne attribuita a formazione di cristalli misti fra le due sostanze. A far accettare queste conclusioni però potevan sembrare troppo scarse le sostanze allora prese in esame e questo tanto più perchè, per la natura stessa dei corpi cimentati, non si potè sperimentare che per una sola sostanza aromatica sciolta nel relativo derivato esaidrogenato, mentre il caso inverso era stato verificato per sette coppie di sostanze.

Ciò nulla meno fin d'allora uno di noi pensava, che il fenomeno fosse anche più generale di quanto non apparisse dalle prime ricerche e attribuiva a proprietà isodimorfiche il fenomeno presentato dai corpi in questione.

Una conferma di questo l'avemmo più tardi nello studio dell'equilibrio nel sistema fenolo-cicloesanolo. Ora noi, proseguendo le ricerche sperimentali su tale argomento, siamo in grado di riportare qui i risultati avuti con una nuova serie di composti. Le coppie di sostanze, che vennero studiate, sono le seguenti:

1) Dicicloesile ($C_{12}H_{22}$) sciolto in difenile ($C_{12}H_{10}$);
2) Dicicloesiletano ($C_{14}H_{26}$) » dibenzile ($C_{14}H_{14}$);
3) Decaidronaftalina ($C_{10}H_{18}$) » naftalina ($C_{10}H_8$);
4) β-Decaidronaftolo ($C_{10}H_{18}O$) » β-naftolo ($C_{10}H_8O$);
5) Benzoilcicloesilamina ($C_{13}H_{17}ON$) » benzanilide ($C_{13}H_{11}ON$);
6) Benzanilide ($C_{13}H_{11}ON$ » benzoilcicloesilamina ($C_{13}H_{11}ON$);
7) Esaidroesaclorobenzolo ($C_6H_6Cl_6$) » esaclorobenzolo (C_6Cl_6);
8) Esaclorobenzolo (C_6Cl_6) » esaidroesaclorobenzolo ($C_6H_6Cl_6$).

Le coppie enumerate rispondono tutte alla condizione di essere costituite di un corpo il quale contiene uno o più nuclei del tipo aromatico e dal derivato rispettivo completamente idrogenato. Il compito di queste ricerche fu assai semplificato dalla gentilezza del capitano d'artigliera Ipatiew, il quale cortesemente ci fornì alcuni prodotti da lui preparati col suo metodo di idrogenazione sotto alte pressioni e in presenza di nickel [1]: queste sostanze sono il dicicloesile, il dicicloesiletano, la decaidronaftalina e il decaidronaftolo. Di ciò sentitamente lo ringraziamo.

Delle altre sostanze alcune vennero acquistate dalla fabbrica Kahlbaum ed impiegate dopo opportuna purificazione; altre furono da noi preparate. Le determinazioni vennero fatte per precauzione in corrente di aria secca e

[1] Ber. d. d. Ch. Ges. *40*. 1281 (1907).

priva di anidride carbonica; le sostanze liquide furono pesate entro pallottoline di vetro tarate.

La natura delle sostanze era tale, che permise in alcuni casi di studiare promiscuamente il comportamento di uno stesso corpo, sia che funzionasse da solvente crioscopico, sia da sostanza sciolta; e precisamente ciò venne fatto colla benzoilcicloesilamina e la benzanilide, coll'esaclorobenzolo e l'esaidroesaclorobenzolo. Anche per le coppie dicicloesile e difenile, decaidronaftolo e naftolo avremmo voluto usare il dicicloesile (p. f. $+ 4^{\circ}$) e il decaidronaftolo (p. f. 100°) come solvente, ma la quantità di prodotto a nostra disposizione era troppo esigua.

Siccome parecchie di queste sostanze non furono ancora usate quali solventi crioscopici, così riportiamo nella prima parte i risultati ottenuti per istabilire le relative costanti di depressione molecolare (K); nella seconda parte poi esponiamo i risultati delle determinazioni crioscopiche.

I. Determinazione delle costanti di depressione molecolare.

Benzanilide: $C_6H_5CONHC_6H_5$; p. f. 161°. Le sostanze che si ritennero presumibilmente normali e che si impiegarono come corpi sciolti sono:

corpi sciolti	media del valore di *k*
Naftalina	92.5
Benzoato fenilico	92.7
Dibenzile	106.7
Naftalina	94.3
Media generale	96.5

La benzanilide si mostrò buon solvente crioscopico, quantunque presenti l'inconveniente di sublimare, perchè dà sopraraffreddamenti di uno o due gradi e letture concordanti: occorre però un certo tempo prima che il termometro raggiunga la vera temperatura di solidificazione. Si notò anche che essa non si comporta così con tutte le sostanze che vi vengono sciolte.

Benzoilcicloesilamina: $C_6H_5CONHC_6H_{11}$; p. f. 147°. Questa sostanza presenta alcune difficoltà nella determinazione del suo punto di congelamento coll'apparecchio Beckmann; occorre una certa pratica prima di avere letture concordanti.

corpi sciolti	media del valore di *k*
Benzoato fenilico	132
Trifenilmetano	152
Media generale	142

Esaidroesaclorobenzolo: $C_6H_6Cl_6$; p. f. 157°. Era di Kahlbaum e dopo ricristallizzazione si presentava in aghetti bianchi.

corpi sciolti	media del valore di k
Trifenilmetano	164
Naftalina	174
Benzile	157
Media generale	165

L'esaidroesaclorobenzolo è buon solvente crioscopico, inquantochè fonde in un liquido incoloro e gela presentando una sopraraffreddamento di circa due gradi: si ottengono letture concordanti, specie se si agita la massa quando incomincia a gelare e poi da ultimo si lascia in riposo in modo che il termometro salga fino al massimo.

Esaclorobenzolo: C_6Cl_6; p. f. 227°. Era di Kahlbaum, dopo ricristallizzazione era in cristallini bianchi, di odore particolare.

corpi sciolti	media del valore di k
Benzile	207.7
Trifenilmetano	207.2
Media generale	207.5

Il valore assai elevato della sua costante di depressione molecolare, valore che supera quello di tutte le costanti dei solventi crioscopici finora sperimentati, potrebbe far consigliare l'uso dell'esaclorobenzolo come solvente crioscopico, se esso non avesse l'inconveniente di sublimare con facilità, assai più che il relativo derivato esaidrogenato; inoltre esso presenta assai raramente il fenomeno di sopraraffreddamento sensibile, per cui occorre farvi una certa pratica prima di procedere alle misure.

II. Misure crioscopiche.

1ª coppia { difenile: $C_6H_5 . C_6H_5$; p. f. 70,8° (Kahlbaum);
dicicloesile: $C_6H_{11} . C_6H_{11}$; p. eb. 232° a 760^{mm} (Ipatiew).

Siccome non avevamo a nostra disposizione una quantità sufficiente di dicicloesile (p. f. + 4°) per poterlo usare come solvente crioscopico, così ci limitammo ad osservare il comportamento del dicicloesile sciolto in difenile, ed ecco i risultati:

Dicicloesile ($C_{12}H_{22} = 166$) sciolto in difenile:

Numero d'ordine	Concentraz. in gr. per 100 gr. di solvente	Abbassamento termometrico Δ	Peso molecolare ($k = 80$)
1	0.5386	0.25	172
2	1.0841	0.52	166
3	1.7322	0.82	169
4	2.5330	1.19	173
5	0.8153	0.39	167
6	1.7010	0.80	170
7	3.0131	1.36	177
8	4.5740	2.03	180

Il valore $k = 80$ pel difenile, da noi usato, è quello determinato da Eykman [1].

Come si vede i valori del peso molecolare sono tutti normali: le piccole variazioni, che si notano, non sono tali da attestare, che si separi corpo sciolto assieme al solvente che gela.

2ª coppia { dibenzile: $C_6H_5\,CH_2CH_2C_6H_5$; p. f. 52° (Kahlbaum);
dicicloesiletano: $C_6H_{11}CH_2CH_2C_6H_{11}$; p. eb. 267° a 759^{mm} (Ipatiew).

I valori avuti con questa coppia di sostanze non sono fra loro ben concordanti; noi ripetemmo le determinazioni, ma sempre collo stesso risultato: tuttavia essi non sono tali da far ammettere un comportamento crioscopico anomalo.

Dicicloesiletano ($C_{14}H_{26} = 194$) sciolto in dibenzile:

Numero d'ordine	Concentraz. in gr. per 100 gr. di solvente	Abbassamento termometrico Δ	Peso molecolare ($k = 72$)
9	0.5610	0.23	175
10	1.4111	0.53	191
11	2.2892	0.84	196
12	3 6270	1.21	215
13	4.9441	1.70	209
14	0.8677	0.37	169
15	2.1861	0.80	196
16	4.0552	1.42	205
17	5.4780	1.84	214

3ª coppia { naftalina: $C_{10}H_8$; p. f. 79.7° (Kahlbaum);
decaidronaftalina: $C_{10}H_{18}$; p. eb. 188° a 760^{mm} (Ipatiew).

Sciogliendo la decaidronaftalina in naftalina riscontrammo un comportamento normale, come già si verificò negli analoghi casi precedenti.

Decaidronaftalina ($C_{10}H_{18} = 138$) sciolta in naftalina:

Numero d'ordine	Concentraz. in gr. per 100 gr. di solvente	Abbassamento termometrico Δ	Peso molecolare ($k = 69$)
18	0.4850	0.25	134
19	1.0490	0.55	132
20	1.6601	0.92	124
21	2.4882	1 27	135
22	2.1890	1.12	135
23	3.4381	1.68	141
24	4.6980	2.29	142

4ª coppia { β-naftolo: $C_{10}H_7OH$; p. f. 122° (Kahlbaum);
decaidro-β-naftolo: $C_{10}H_{17}OH$; p. f. 99°-100° (Ipatiew).

(1) Zeit. f. phys. Ch., *4*, 497 (1889).

Non riuscimmo ad avere valori migliori di quelli che qui riportiamo, i quali sono tutti inferiori al teorico.

Decaidronaftolo ($C_{10}H_{18}O = 154$) sciolto in naftolo:

Numero d'ordine	Concentraz. in gr. per 100 gr. di solvente	Abbassamento termometrico Δ	Peso molecolare ($k = 112.5$)
25	0.4739	0.36	148
26	0.9478	0.79	135
27	1.4890	1.19	141
28	0.4513	0.41	124
29	0.9836	0.88	126
30	1.5491	1.31	133
31	2.1562	1.81	134
32	2.5940	2.17	134
33	0.6474	0.48	152
34	1.4200	1.07	149
35	2.2061	1.70	146
36	2.9382	2.35	141

Riteniamo che tale fenomeno dipenda dal fatto, che il solvente (naftolo) offre difficoltà nello stabilire il suo vero punto di congelamento: e per vero notammo in ogni caso che detto punto di congelamento del solvente puro si legge a temperature sempre più basse a seconda dell'intervallo di tempo con cui si effettuano le letture. Nell'ultima serie di determinazioni mantenemmo il naftolo alla sua temperatura di fusione per due giorni prima di osservare numeri abbastanza concordanti pel punto di congelamento: ed in questa serie ottenemmo difatti valori più vicini al peso molecolare normale.

Questi risultati in ogni modo sono tali, che permettono di escludere la formazione di soluzione solida fra le due sostanze.

5ª coppia { benzanilide: $C_6H_5CONHC_6H_5$; p. f. 161°;
benzoilcicloesilamina: $C_6H_5CONHC_6H_{11}$; p. f. 147°.

Benzoilcicloesilamina ($C_{13}H_{17}ON = 203$) sciolta in benzanilide:

Numero d'ordine	Concentraz. in gr. per 100 gr. di solvente	Abbassamento termometrico Δ	Peso molecolare ($k = 96.5$)
37	1.9071	1.00	184
38	3.3012	1.55	205
39	4.5350	2.30	190
40	1.8261	0.90	196
41	3.3480	1.65	196
42	4.4901	2.25	194

Benzanilide ($C_{13}H_{11}ON = 197$) sciolta in benzoilcicloesilamina:

Numero d'ordine	Concentraz. in gr. per 100 gr. di solvente	Abbassamento termometrico Δ	Peso molecolare ($k = 142$)
43	1.4910	0.63	336
44	2 6111	1.20	309
45	4.0810	1.93	300

Appare evidente che qualora si sciolga il derivato esaidrogenato nel relativo non idrogenato, l'andamento dei pesi molecolari è normale, cosa questa già osservata per tutti i casi precedenti; mentre quando si sciolga la benzanilide nel corrispondente derivato esaidrogenato, si ha spiccata anomalia crioscopica.

6ª coppia { esaclorobenzolo: C_6Cl_6 ; p. f. 226.5° (Kahlbaum);
esaidroesaclorobenzolo: $C_6H_6Cl_6$; p. f. 157° (id.).

Esaidroesaclorobenzolo ($C_6H_6Cl_6 = 291$) sciolto in esaclorobenzolo:

Numero d'ordine	Concentraz. in gr. per 100 gr. di solvente	Abbassamento termometrico Δ	Peso molecolare ($k = 207.5$)
46	0.8217	0.60	284
47	2.6841	1.98	281
48	4.5690	3.32	286

Esaclorobenzolo ($C_6Cl_6 = 285$) sciolto in esaidroesaclorobenzolo:

Numero d'ordine	Concentraz. in gr. per 100 gr. di solvente	Abbassamento termometrico Δ	Peso molecolare ($k = 165$)
49	0.4290	0.21	337
50	1.7872	0.95	310
51	3.2901	1.67	325
52	4.4400	2.20	333

Anche per questa coppia di sostanze troviamo verificata la regola già enunciata fin dalla prima Nota su questo argomento (l. c.).

Per completare la serie sarebbe stato necessario di studiare ancora le coppie: esabromobenzolo ed esaidroesabromobenzolo, esaiodiobenzolo ed esaidroesaiodiobenzolo; ma non abbiamo ancora a nostra disposizione una quantità sufficiente di tali sostanze.

Chimica. — *Diffusione di elettroliti in soluzione acquosa* [1]. Nota del dott. B. L. Vanzetti, presentata dal Socio G. Körner.

In una precedente pubblicazione [2] ho descritto un nuovo metodo per lo studio della diffusione degli elettroliti, consistente nel far diffondere contemporaneamente una verso l'altra, attraverso un capillare pieno d'acqua distillata, due soluzioni, le quali, al momento in cui s'incontrano, dànno luogo alla formazione di un precipitato; il che permette di calcolare la velocità di diffusione in base al percorso fatto dai due sali nel medesimo tempo, prima d'incontrarsi. Così ho potuto dimostrare come sia inaccettabile l'ammissione che la legge di Graham-Bunsen, riguardante la velocità di diffusione dei gas, possa applicarsi senz'altro alle sostanze in soluzione, o alle ultime loro particelle: atomi, o aggregati atomici, che, secondo la teoria di Arrhenius, costituirebbero i prodotti di scissione della molecola disciolta (ioni).

È noto che Nernst ha sviluppata la teoria della diffusione di elettroliti nell'acqua, riferendosi al caso limite di diluzione infinita. La formula da lui dedotta mediante considerazioni teoriche [3], dà il *coefficiente di diffusibilità* dell'elettrolita come funzione della pressione osmotica ed in relazione con la velocità di migrazione dei singoli ioni:

$$D = \frac{2UV}{U + V} RT$$

(dove U, V, sono quantità proporzionali alle mobilità elettrolitiche dei componenti).

Ma la teoria di Nernst si appoggia sulla enorme semplificazione introdotta, nei fenomeni che avvengono in soluzione diluita, dalla teoria della dissociazione elettrolitica. Oggi però si hanno ragioni per credere che tali fenomeni siano ben lontani dall'essere così semplici, e soprattutto non debbano considerarsi come fenomeni essenzialmente meccanici. Troppi fatti consigliano un ritorno — sia pure senza rinnegare la teoria della dissociazione elettrolitica — al concetto antichissimo che soluzione non vuol dire miscela pura e semplice di solvente e di soluto, sia questo integro o dissociato; e però si deve annettere una maggiore importanza alla natura del solvente ed alla sua azione chimica verso il soluto, specialmente quando la sua *massa* assuma un

[1] Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chim. organ. della R. Scuola sup. di Agricoltura di Milano.

[2] Rend. Accad. Lincei, vol. XVI, 2° sem. 1907, pp. 555 e 696,

[3] Vedi Nernst, Theoretische Chemie, III, Aufl. pag. 357.

valore notevole di fronte alla massa di quest'ultimo, come è appunto nel caso delle soluzioni diluite.

La formula di Nernst è stata oggetto di numerosi studî e ricerche; ha trovato contradditori, ma poi il suo controllo, fino ad un certo limite, è stato ripetuto con successo, specialmente in questi ultimi tempi. Si è trovato che il *coefficiente di diffusibilità dei sali* studiati in questo rapporto, si avvicina infatti al valore calcolato, a mano a mano che aumenta la diluizione; solo gli *acidi* e le *basi* dimostrarono però sempre velocità un po' minori di quelle teoricamente calcolate [1]. I varî metodi adottati per determinare questo coefficiente di diffusibilità consistono nello stabilire le *variazioni di concentrazione*, che si riproducono in capo d'un certo numero di ore nei diversi strati componenti il sistema liquido, ottenuto quando si sovrappone il solvente a soluzioni di varia concentrazione. Si considerano cioè le *quantità di sostanza* disciolta che diffondono, in rapporto al tempo. Il calcolo della velocità di diffusione si fa in base ad una delle equazioni del Fourier. Le minime concentrazioni prese in considerazione raggiungevano il valore di 0,003 norm.

Allo scopo specialmente di studiare il fenomeno della diffusione a diluizioni molto spinte, mi è parso quindi opportuno di approfittare del metodo sopra ricordato, e l'ho fatto nella speranza di riuscire a spiegare certe anomalie, che mi si erano affacciate nel tentare l'applicazione della formola di Nernst al mio metodo, e di poter portare per questa via qualche contributo alla conoscenza della natura intima delle soluzioni in genere e di quelle acquose in ispecie, problema questo quanto mai complesso ed ancora lungi dall'aver trovato una soddisfacente soluzione.

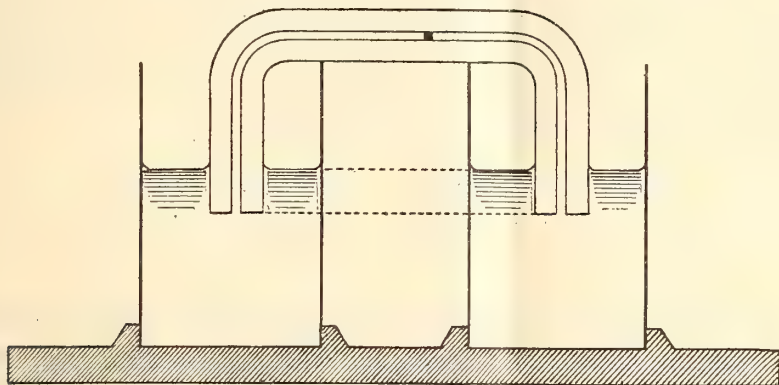
Io misuro direttamente lo spazio percorso dalla sostanza disciolta a determinata concentrazione, tenendo conto del punto in cui, per l'incontro con un altro sale, si forma un nuovo prodotto insolubile, che si depone quando si sia raggiunto il suo *limite di solubilità*. Ho scelto il caso più semplice e, se vogliamo, più tipico, facendo diffondere verso un sale solubile di argento ($AgNO_3$), in un tubo capillare pieno di acqua, i cloruri, bromuri, ioduri dei metalli monovalenti alcalini (Na, K, Rb, Cs, Li) ed i corrispondenti idracidi.

L'apparecchio di cui dò la figura in dimensioni naturali non ha bisogno di ulteriori spiegazioni.

Il setto di sale insolubile d'argento (cloruro, bromuro, ioduro), si deposita nettamente nel capillare. Se si ammette che la precipitazione avvenga al limite di metastabilità della soluzione sovrasatura, per la presenza della fase solida, si ha che la reazione si rende visibile per concentrazione minima di circa 1×10^{-8} n. per l'ioduro e massima dell'ordine 3×10^{-5} n. per il cloruro. Dunque a diluizione molto spinta.

[1] Vedi la recente Memoria di L. W. Oeholm, Zeitsch. f. physik. Chem. L, pag. 309, ed anche *Electrolyters hydrodiffusion*, Inaug.-Dissert. Helsingsfors, 1902, dello stesso.

L'incontro e la conseguente formazione del setto avvengono, con le concentrazioni adoperate, in capo a 10-24 ore. Il percorso si misura in mm. e frazione, e si riferisce *in centesimi* della lunghezza totale del tubo. Col procedere della diffusione naturalmente il setto si ingrossa aumentando nella direzione per cui procede il sale più veloce.

Gli apparecchini costruiti espressamente furono controllati con somma cura; essi forniscono dei dati di grande esattezza, se si ha cura di seguire alcune norme generali e specialmente: 1) le densità dei due liquidi opposti devono essere identiche; 2) le due superfici libere delle soluzioni devono trovarsi sulla stessa linea orizzontale; 3) i vasetti devono avere la stessa

sezione interna, il che si ottiene facilmente facendoli dallo stesso tubo; 4) i capillari devono essere perfettamente calibrati e del diametro interno di circa 0,5 mm. [1]; 5) devono inoltre essere disposti su una linea orizzontale: le loro anse di uguale lunghezza e spessore devono pescare ugualmente nei liquidi; 6) si devono evitare le oscillazioni di temperatura [2], ed è necessaria immobilità assoluta dell'apparecchio. Se così si opera si ottengono dati di un'esattezza sorprendente, specialmente con le soluzioni concentrate: così a mo' d'esempio per RbI in sette prove si ottengono i seguenti valori: 50,0 — 50,0 — 50,6 — 50,0 — 50,1 — 49,6 — 50,3 — in media = 50,1. Per le soluzioni diluite le oscillazioni sono talora piuttosto forti; perciò ho dovuto aumentare il numero delle prove in rapporto alla

[1] È preferibile, per la tecnica dell'esperimento, che il diametro del capillare non superi tale misura; ho constatato però che il fenomeno si può considerare come indipendente dalle variazioni della sezione del tubo.

[2] Con questo metodo si ha il vantaggio che il confronto avviene quasi indipendentemente dalle variazioni di temperatura; ed è provato che il così detto *coefficiente di temperatura* varia di poco da sostanza a sostanza, ed entro certi limiti diventa perciò trascurabile.

grandezza delle oscillazioni, facendone un numero minimo di sei ed arrivando talora fino a più che 30 per sale e per concentrazione.

Le concentrazioni sperimentate per varî sali sono all'incirca le seguenti:

a) 1,24
b) 1,12
c) 1,06 } esattamente determinate fino alla quarta decimale.
d) 1,03
e) 1,015

Lo specchio seguente permette una sinossi dei risultati ottenuti; i numeri rappresentano in centesimi il percorso fatto dalla soluzione del metallo alcalino nel tubo prima di incontrarsi col sale d'argento per dare il precipitato: (vedi tabella). In cifre grasse è riportato in centesimi il corrispondente punto d'incontro teoricamente calcolato sulla formula di Nernst [1], prese come mobilità elettrolitiche dei singoli ioni le seguenti:

$$\mathrm{Ag} = 54{,}0\,;\quad \mathrm{Li} = 33{,}4\,;\quad \mathrm{K} = 64{,}7\,;\quad \mathrm{Cl} = 65{,}4$$
$$\mathrm{NO_3} = 61{,}8\,;\quad \mathrm{Na} = 43{,}6\,;\quad \mathrm{Rb} = 68{,}0\,;\quad \mathrm{Br} = 67{,}6$$
$$\mathrm{Cs} = 68{,}0\,;\quad \mathrm{I} = 66{,}4$$

Un esame anche superficiale dei risultati mette in evidenza anzitutto un fatto: ed è che con l'aumentare della diluizione apparisce aumentata la velocità di diffusione degli idracidi degli alogeni e dei rispettivi sali a metallo alcalino in confronto del sale d'argento, e mentre gli idracidi si avviano verso il valore calcolato, i corrispondenti sali se ne allontanano; vale a dire mentre con la diluizione la legge di Nernst si avvera sempre meglio per i primi — appunto perchè ci si spinge verso il caso ideale di diluizione infinita per il quale essa è calcolata — per i sali si ha il fatto opposto. Ora ciò potrà attribuirsi in parte (e più specialmente nel caso dell'HCl, il quale passa anche il valore teorico, e dei cloruri) a fenomeni di sovrasaturazione. come ho ampiamente descritto nella mia prima Nota sopra citata [2], ma questo vale solo per il caso in cui l'idracido o il suo sale alcalino abbiano una ve-

[1] Per il calcolo, ammesso che gli spazi relativi (S) percorsi dal sale siano proporzionali a D, si ha che: $S = \frac{UV}{U+V}$, (2RT essendo eguale per tutti gli elettroliti di questo tipo, fortemente dissociati), ed allora se si calcola, per es., il percorso fatto da KJ, posto di contro ad $AgNO_3$, si trova che è dato da $\frac{64{,}7 \times 66{,}4}{64{,}7 + 66{,}4} = 32{,}77$, mentre nello stesso tempo $AgNO_3$ ha fatto un percorso di $\frac{54{,}0 \times 61{,}8}{54{,}0 + 61{,}8} = 28{,}82$ e riferendosi a lunghezza 100 si ha: $32{,}77 : 28{,}82 = \mathit{53{,}2} : 46{,}8$, ossia in un tubo lungo 100 mm., nel caso del KJ, il punto di incontro dovrebb'essere a 53,2 mm., dunque più verso il sale di argento, meno veloce.

[2] Loc. cit., pag. 700.

TABELLA

		dens. liq.	H		Li		Na		K		Rb		Cs	
Percorso calcolato . . .			**65.3**		**43.4**		**47.6**		**53 0**		**53 6**		**53.6**	
Cl	*a)*	1.2400 circa	(1.1840) 54.3	*9.4*	—		—		(1.1546) 54.4	*3.1*	52.1	*1.6*	—	
	b)	1.1200 »	—		55.0	*6.3*	54.2	*3.7*	—		—		—	
	c)	1.0600 »	66.0	*8.1*	59.1	*6.1*	58.2	*3,3*	56.5	*3.0*	56.7	*1.6*	54.1	*1.1*
	d)	1.0300 »	—		61.1	*5.8*	—		57.7	*2.8*	61.1	*1.4*	56.2	*1.1*
	e)	1.0150 »	70.1	*8.4*	—		63.7	*3.2*	—		64.4	*1.4*	60.4	*1*
Br			**65.9**		**43.7**		**47.9**		**53.4**		**54.05**		**54.05**	
	a)	1.2400 circa	55.1	*2.5*	50.2	*2.3*	51.1	*1.9*	52.3	*1.7*	52.0	*1.1*	51.4	*0.87*
	b)	1.1200 »	—		52.0	*2.3*	49.9	*1.9*	54.3	*1.6*	—		53.5	*0.9*
	c)	1.0600 »	61.0	*2.5*	—		53.1	*1.9*	—		—		—	
	d)	1.0300 »	63.3	*2.4*	56.3	*2.2*	60.9	*1.9*	57.6	*1.5*	60.7	*1.1*	63.0	*1*
	e)	1.0150 »	—		60.6	*2.5*	—		—		—		—	
J			**65.6**		**43.5**		**47.7**		**53.2**		**53.8**		**53.8**	
	a)	1.2400 circa	54.8	*1.5*	47.5	*1.4*	49.5	*1.2*	52.3	*1.2*	50.1	*0.85*	51.2	*0.66*
	b)	1.1200 »	—		50.0	*1.4*	52.7	*1.1*	51.5	*1.2*	51.3	*0.86*	51 8	*0.7*
	c)	1.0600 »	62.1	*1.5*	51.8	*1.4*	—		—		55.5	*0.86*	56.7	*0.7*
	d)	1.0300 »	66.7	*1.5*	55.6	*1.5*	58.2	*1.1*	57.7	*1.3*	56.6	*0.8*	—	
	e)	1.0150 »	—		—		65.4	*1.1*	—		—		—	

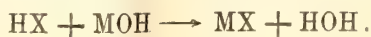
I numeri in corsivo piccolo a destra rappresentano i rapporti tra la normalità della soluzione salina e quelle della soluzione d'argento di egual densità. Faccio osservare che se si tien conto di questo rapporto nel calcolo dalla formola di Nernst, si modificano alcuni dati, non però in misura notevole, perchè a diluizione molto spinta il valore di quel rapporto ha poca influenza sul coefficiente di diffusibilità.

locità maggiore che il sale d'Ag, ed il setto si formi quindi sempre *al di là della metà del tubo*, mentre questo non è il caso dei sali di Na e di Li. Per essi infatti, dato che a concentrazioni maggiori il setto si forma al di qua della metà, come richiede la legge, bisogna necessariamente ammettere una influenza della concentrazione, nel senso che la velocità aumenti con la diluizione, perchè altrimenti lo spostamento dovrebbe avvenire nel senso opposto, vale a dire il percorso del sale dovrebbe apparire minore. E se la cosa può essere sospetta per il litio, che molto spesso mostra comportamento anomalo, ciò non ha ragione di essere per il sodio. D'altra parte non si può attribuire il fatto al solo fenomeno di sovrasaturazione, perchè allora si dovrebbero verificare maggiori differenze tra bromuri e ioduri, essendo relativamente diverse le solubilità di $AgBr$ e AgJ.

Riservandomi di mettere in evidenza a suo tempo altre considerazioni sulla posizione relativa dei setti nei differenti sali e di riferire, in quanto è possibile, sulla correzione che riguarda i fenomeni di spostamento per il fatto della soprasaturazione, mi limito a riassumere il risultato principale dell'esperienza.

Mentre con i soliti metodi di sperimento si è trovato che la legge di Nernst per la diffusione degli elettroliti vale fino a diluizione di circa 0,003 n. per i sali studiati e meno per gli acidi, io ho trovato che a diluizione molto più spinta la detta legge, mentre diventa applicabile per gli acidi, sembra non esser più rigorosamente seguita dai sali. Ciò si può interpretare ammettendo l'intervento di un fenomeno nuovo, che si renderebbe sensibile solo a diluizioni oltremodo spinte. Se lo stato attuale delle ricerche può permettere di trarre una conclusione, l'ipotesi più verosimile che si presenterebbe sarebbe quella della *idrolisi*: si dovrebbe ammettere cioè che i sali decomponendosi per l'azione dell'acqua mettano in libertà piccole quantità dell'acido che li compone, il quale, *precorrendo* nella diffusione il sale, porterebbe il valore al limite che è proprio degli acidi.

Sarebbe questa la prima volta che si presentano elementi dimostrativi per ammettere una tale decomposizione idrolitica nei sali di metalli alcalini ad acidi forti, della cui stabilità in questo rapporto molti non dubitano affatto, mentre in favore di essa depone la legge della azione di massa la cui generale applicabilità oggi non è più messa in dubbio da alcuno. Questa dissociazione idrolitica dovrebbe avvenire probabilmente, prima che si completi la dissociazione elettrolitica; il fenomeno stesso della diffusione sottrarrebbe poi le tracce di idracido formatosi portandole innanzi nella colonna di solvente, che riempie il capillare.

Allora anche per i sali sopracitati a metallo alcalino (M) ed alogeno (X) dovrebbe considerarsi come reversibile a temperatura ordinaria la reazione:

$$HX + MOH \longrightarrow MX + HOH .$$

Matematica. — *Nuove osservazioni sulla formula integrale di Fourier.* Nota del dott. L. ORLANDO, presentata dal Corrispondente A. DI LEGGE.

Fisica. — *Sul moto di un elettrone intorno ad un ione nel campo magnetico.* Nota dal Socio A. RIGHI.

Fisica. — *Tensioni di vapore a bassa temperatura.* Nota di LUIGI ROLLA, presentata dal Corrispondente G. GARBASSO.

Chimica. — *Derivati maleinici e fumarici di p-amminofenoli.* Nota del Corrispondente ARNALDO PIUTTI.

Chimica. — *L'isomorfismo dei solfati, seleniati e tellurati.* Nota di GIOVANNI PELLINI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

Chimica. — *Sugli acidi complessi del molibdeno.* Nota di A. MAZZUCCHELLI, presentata dal Socio E. PATERNÒ.

Chimica. — *Nuove ricerche sulla funzione fisiologica dell'acido cianidrico nel Sorghum vulgare.* Nota di C. RAVENNA e M. ZAMORANI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

Chimica. — *Tentativo di sintesi asimmetrica con la luce polarizzata circolarmente.* Nota di M. PADOA, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

Chimica. — *Ricerca di nuove sostanze fototrope.* Nota di M. PADOA e F. GRAZIANI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

Queste Note saranno pubblicate nei prossimi fascicoli.

Chimica. — *Sopra alcune reazioni della Bz-3-Metil-Pr-3-3-2-trimetilindolenina.* Nota di G. Plancher ed O. Carrasco, presentata dal Socio G. Ciamician.

Chimica. — *Azione del cloroformio sul dimetilpirrolo simmetrico.* Nota di G. Plancher e U. Ponti, presentata dal Socio G. Ciamician.

Chimica. — *Sintesi di Chetoni delle Indolenine.* Nota di G. Plancher e D. Giumelli, presentata dal Socio G. Ciamician.

Chimica. — *Sul peso molecolare del Selenio in soluzione.* Nota di F. Olivari, presentata dal Socio G. Ciamician.

Chimica fisica. — *Influenza della configurazione stereochimica su alcune proprietà fisico-chimiche dei colloidi organici.* Nota dei dott. G. Buglia e L. Karczag, presentata dal Corrispondente F. Bottazzi.

Petrografia. — *Su alcune rocce basaltiche dei dintorni di Giave, Cossoine, Pozzo maggiore, Ronorva, (Sardegna).* Nota del dott. Aurelio Serra, presentata dal Socio G. Struever.

Batteriologia. — *Nuovo contributo alla differenziazione del vaccino da altre malattie similari sulle mammelle delle mucche, mediante gli innesti corneali.* Nota del prof. Costantino Gorini, presentata dal Socio G. Briosi.

Queste Note saranno pubblicate nei prossimi fascicoli.

OPERE PERVENUTE IN DONO ALL'ACCADEMIA

durante le ferie accademiche 1909.

Arctowski H. — Les variations séculaires du climat de Varsovie. (Odbitka z. « Prac matematyczno-fizycznych » t. XIX). Warszawa, 1908. 8°.

Bernardi G. — Sulla ricerca delle soluzioni intere e positive dell'equazione $ax + by = k$ quando i tre numeri noti a, b, k sono interi e positivi (dagli Atti della Società italiana per il progresso delle scienze. Seconda riunione Firenze 1908). Roma, 1909. 8°.

Franceschini A. — L'emigrazione italiana nell'America del Sud. Studî sulla espansione coloniale transatlantica. Roma, 1908. 8°.

Fuchs R. und Schlesinger L. — Gesammelte mathematische Werke von L. Fuchs, herausg. — Dritter Band: Abhandlungen (1888-1902) und Reden Berlin, 1908. 4°.

Gheyn J. (van den) — Catalogue des M.ss de la Bibliothèque royale de Belgique. Tome VIII. Histoire de Belgique: Anvers et Brabant. (Ministère des Sciences et des Arts). Bruxelles. 1908. 8°.

Guidi C. — Risultati sperimentali su funi di acciaio usate (R. Accademia delle Scienze di Torino, anno 1909-909). Torino, 1909. 8°.

Guidi C. — Risultati sperimentali su cavi di acciaio e di canapa. (R. Accademia delle Scienze di Torino, anno 1907-08). Torino, 1908. 4°.

Guidi C. — Lezioni sulla scienza delle costruzioni. Parte II: Teoria dell'elasticità e resistenza dei materiali. 5ª edizione. Torino, 1909. 8°.

Guidi C. — Contributo alla teoria degli archi elastici. Nota. (Estratto dagli Atti della R. Accademia delle Scienze di Torino, vol. XLIII).

Gylden H. — Traité analytique des Orbites absolues des huit planètes principales. Tome II. Détermination des inégalités des huit planètes principales dépendant de leurs configurations. Stockholm, 1908. 4°.

Lacroix A. — Inauguration du monument de Gérôme de Lalande. (Inst. de France, Académie des sciences). Paris, 1909. 4°.

Liapounoff A. — Sur les figures d'équilibre peu différentes des ellipsoïdes d'une masse liquide homogène douée d'un mouvement de rotation. I. II. St. Petersbourg, 1906-1909. 4°.

Pickering E. C. — Foreign Associates of national Societies. (Reprint. from The Popular Science Monthly, october 1908). s. l. et a. 8°.

Sauvageau C. — Lettre ouverte à M. le prof. J. de Toni, au sujet des Huîtres de Marennes et de la Diatomée bleue. Suivie d'un Appendice. Bordeaux, 1909. 8°.

Sauvageau C. — Sur le développement échelonné de l'Halopteris (Stypocaulon Kütz) et remarques sur le Sphacelaria radicans Harv. (Extr. du Journal de Botanique, 2ª série. II, 1909). Paris, 1908. 8°.

Schiaparelli G. — Di alcune macchie osservate in Mercurio dal signor Jarry Desloges, la mattina del 19 agosto 1907. Annotazioni. (Dalla Rivista di Astron. e Scienze affini, anno III, maggio 1909). Torino, 1909. 8°.

Silvestri F. — Descrizione di alcuni generi e specie di Henicopidae e descrizione di alcuni generi e specie di Geophilomorpha. (Contributo alla conoscenza dei Chilopodi. III-IV dal Boll. del Laboratorio di Zoologia. Scuola sup. di Agric. in Portici, vol. IV). Portici, 1909. 8°.

Teixeira F. G. — Obras sobre Mathematica, publicadas por ordem do Governo Portugués. II, III, IV. Coimbra, 1906-1908. 4°.

DISSERTAZIONI ACCADEMICHE
DELLA UNIVERSITÀ DI GINEVRA.

Acosta L. — Sur le mode de développement des formations déciduales dans le Péritoine des femmes enceintes. Genève, 1908. 8°.

Armenschah H. — De l'influence de la station debout ou couchée sur les résultats de l'élimination provoquée du Bleu de Métylène. Genève, 1908. 8°.

Atabekiantz-Sokoloff M.me — Opium et Nourrissons. Contribution à l'étude de l'Opiophagie infantile. Genève, 1908. 8°.

Baume G. — Recherches espérimentales sur les Gaz Anhydrite sulfureux, Oxyde de méthyle et Chlorure de méthyle. Genève, 1907. 8°.

Benderska-Jolkowsky L. — Recherches relatives à la décomposition des Tartrates calcique et barytique par les Chlorures alcalins. Genève, 1907. 8°.

Bernet E. — La zone des cols entre Adelboden et Frutigen. Lausanne, 1908. 8°.

Berstein B. — À propos d'un cas d'utérus bicornis septus chez « Macacus Rhesus ». Genève, 1908. 8°.

Bertrand G. — Sur une fonction déduite de la fonction o de M. Appell: ses rapports avec les functions σ: quelques propriétés. Genève, 1907. 8°.

Bolokhowsky R. — Sur la formation des granulations semblables à des spores dans le corps des bacilles de Koch. Genève, 1908. 8°.

Boytcheff S. — Étude espérimentale sur l'action du mélange de Morphine et de Scopolamine. Anesthésie générale par la Scopolamine-Morphine. Genève, 1907. 8°.

Brodsky A. — Observations sur la structure intime de Frontonia Leucas Ehrbg. Genève, 1908. 8°.

Bron A. — Différence de potentiel et stabilité de l'Arc [alternatif entre métaux. Genève, 1908. 8°.

Brünstein A. F. — L'Oïdium albicans dans la bouche de personnes saines. Genève, 1907. 8°.

Campos Moura L. — Du sort des noyaux dans les cadavres cellulaires chez l'homme. Genève, 1908. 8°.

Choberg C. — Étude analytique sur le dosage de l'Acide tartarique total des Lies de vins, Tartres et Tartrates de Chaux d'après la méthode Goldenberg et Géiomont. Genève, 1908. 8°.

Cywinsky J. — Contribution à l'étude de la Hernie diaphragmatique congénitale chez le nouveau-né. Genève, 1908. 8°.

Déléano N. T. — Étude sur le rôle et la fonction des Sels minéraux dans la vie de la plante. Genève, 1908. 8°.

Dimtchoff J. M. — Contribution à l'étude microscopique des modifications produites par la grossesse dans un utérus fibromateux. Genève, 1908. 8°.

Drewing M.lle — De la pression artérielle dans la pleurésie séro-fibrineuse tuberculeuse primitive. Genève, 1908. 8°.

Dufour R. — Étude clinique sur l'Oculo-Réaction à la Tuberculine. Genève, 1908. 8°.

Fischmann S. — Contribution à l'étude du Trichophyton violaceum (Sabourand), Genéve, 1908. 8°.

Fraschina A. — La terapia del Tetano ed il metodo Baccelli. Lugano, 1908. 8°

Froumkine M. — Influence de diverses substames chimiques sur les contractions autonomes de l'intestin. Genève, 1908. 8°.

Gerchouni A. — De l'étiologie du Cancer au point de vue clinique. Genève, 1908. 8°.

Glawtcheff V. — Étude sur la Duodénostomie et la Jéjunostomie. Genève, 1908. 8°.

Jentzer F. — Étude espérimentale des Tératomes par la greffe d'embryons, conservés extra corpus. Genève, 1908. 8°.

Kernbaum M. — Recherches sur quelques points relatifs à la Radioactivité. Genève, 1908. 8°.

Koff Polikowsky J. — L'influence de la grossesse normale sur le coeur. Carouge, 1908. 8°.

Krepieff S. P. — Essais diaphanoscopique de la liquer dite Absinthe et de ses imitations. Genève, 1908. 8°.

Krstitch D. — Sur une forme anatomo-clinique extraordinaire de l'échinocoque multiloculaire des os. Genève, 1908. 8°.

Leuba-Roublieff E. — Du rôle de l'Impetigo dans l'étiologie de la scrofule. Genève, 1907. 8°.

Lindenfeld B. — Contribution à l'étude des fonctions du Nerf spinal. Genève, 1908. 8°.

Mahgoub Ahmad Sàbitt. — Contributions à l'étude des Thyroïdites d'origine pneumococcique. Genève, 1907. 8°.

Mandinian M. — Sur un cas de Phlébite précoce dans la fièvre typhoïde. Genève, 1908. 8°.

Martin R. — Contribution à l'étude des anomalies congénitales du Tibia. Genève, 1907. 8°.

Mettler E. — Recherches sur la formation du Gaz ammoniac à partir de ses éléments sous l'action des décharges électriques. Genève, 1908. 8°.

Mintz S. — Étude sur la viscosité de quelques métaux en fonction de la température. Genève, 1908. 8°.

Modzelewska A. — Cinq carcinomes primaires d'un système anatomique chez un tuberculeux. Genève, 1908. 8°.

Papamonouil E. K. — Contribution à l'étude de la prophylaxie de la Tuberculose et recherches des Bacilles de Koch dans la literie des tuberculeux. Genève, 1908. 8°.

Papiantz L. — Du rôle de la Syphilis dans l'étiologie du Cancer. Genève, 1908. 8°.

Perrier C. — La Narcose scopolamine-morphine-chloroforme. Genève, 1908. 8°.

Posdniakoff A. — Des indications de l'Iodure de Potassium dans le traitement de la Syphilis. Genève, 1908. 8°.

Radošević R. — I. Sur la Nitration du Carbostyrile. II. Contribution à l'étude des Bases Cycloammonium. Genève, 1908. 8°.

Rasoumoff E. — Sur l'influence de quelques agents physiques et chimiques sur le développement des tumeurs tératoïdes expérimentales. Genève, 1908. 8°.

Roubaudi F. — Les injections intra-veineuses de Mercure colloïdal dans le traitement de la Syphilis. Genève, 1908. 8°.

Roumchevitch W. — Contribution à l'étude microscopique des modifications produites par la grossesse dans l'utérus post abortum. Genève, 1908. 8°.

Sarafoff Z. — Oxydation de l'acide formique par les différents tissus animaux en présence de $H_2 O_2$. Genève, 1908. 8°.

Saruggia A. M. — De l'Opothérapie à Genève en 1700. Essai medico-historique. Genève, 1908. 8°.

Schéviakoff-Horochowska E. (de) — Accouchement chez les primipares après l'âge de 30 ans. Genève, 1908, 8°.

Schwarzenbach R. — I. Contribution à l'étude des Prasindones. II. Essais de préparation des Aminoquinone-Di-Imides. Genève, 1908. 8°.

Sergueéff M. — Contribution à la Morphologie et la Biologie des Aponogétonacées. Genève, 1907. 8°.

Sissoeff C. — Étude de la condensation des Amines aromatiques primaires avec le Bromobenzene en présence de Cuivre et d'Iode. Genève, 1908. 8°.

Spindler-Engelsen A. — Quelques observations sur la pathogenèse de l'abcès rétro-pharyngien. Genève, 1907. 8°.

Sprecher A. — Le Ginkgo Biloba L. Genève, 1907. 8°.

Staub W. — Nouvelles recherches sur la Tyrosinaze. Genève, 1908. 8°.

Tcheremouchkine L. — La Novocaïne. Étude pharmacodynamique. Genève, 1908. 8°.

Tchornaïa C. — Contribution à l'étude de la localisation de la Pneumonie chez les enfants. Genève, 1908. 8°.

Trechsel E. — Contributions à l'étude des perforations des organes intrathoraciques par le carcinome primitif du poumon. Genève, 1908. 8°.

Turrettini G. — Recherches sur le trémulations fibrillaires du coeur. Genève, 1908. 8°.

Vouga C. A. — Sur un cas d'Entérocèle vaginale postérieure compliquée d'Épiloïte tuberculeuse. Genève, 1907, 8°.

Wasilewski R. — Sur la virulence des bacilles de la tuberculose humaine pour les lapins. Genève, 1908, 8°.

Wexel J. — Considérations cliniques sur l'emploi de l'Atoxyl dans la Syphilis. Genève, 1908, 8°.

Zbierzchowsky L. — Sur la modification des artères dans les maladies infectieuses aiguës. Genève, 1908. 8°.

Zebrikoff L. — Sur la différence de potentiel de l'Arc à courant continu entre électrodes métalliques. Genéve, 1908, 8°.

Zender J. — Sur la composition chimique de l'eau et des vases des grands lacs de la Suisse. Genève, 1908. 8°.

Zourabian K. — Contribution à l'étude du traitement de la Septicémie gazeuse par le gas oxygène. Genève, 1908. 8°.

E. M.

Publicazioni della R. Accademia dei Lincei.

Serie 1ª — Atti dell'Accademia pontificia dei Nuovi Lincei, Tomo I-XXIII.
Atti della Reale Accademia dei Lincei. Tomo XXIV-XXVI.

Serie 2ª — Vol. I. (1873-74).
Vol. II. (1874-75).
Vol. III. (1875-76). Parte 1ª Transunti.
2ª Memorie *della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.*
3ª Memorie *della Classe di scienze morali, storiche e filologiche.*
Vol. IV. V. VI. VII. VIII.

Serie 3ª — Transunti. Vol. I-VIII. (1876-84).
Memorie *della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.* Vol. I. (1, 2). — II. (1, 2). — III-XIX.
Memorie *della Classe di scienze morali, storiche e filologiche.* Vol. I-XIII.

Serie 4ª — Rendiconti Vol. I-VII. (1884-91).
Memorie *della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.* Vol. I-VII.
Memorie *della Classe di scienze morali, storiche e filologiche.* Vol. I-X.

Serie 5ª — Rendiconti *della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.* Vol. I-XVIII. (1892-1909). 2° Sem. Fasc. 7°.
Rendiconti *della Classe di scienze morali, storiche e filologiche.* Vol. I-XVII. (1892-1908).
Memorie *della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.* Vol. I-VII. Fasc. 8°.
Memorie *della Classe di scienze morali, storiche e filologiche.* Vol. I-XII.

CONDIZIONI DI ASSOCIAZIONE

AI RENDICONTI DELLA CLASSE DI SCIENZE FISICHE, MATEMATICHE E NATURALI DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

I Rendiconti della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali della R. Accademia dei Lincei si pubblicano due volte al mese. Essi formano due volumi all'anno, corrispondenti ognuno ad un semestre.

Il prezzo di associazione per ogni volume e per tutta l'Italia di L. **10**; per gli altri paesi le spese di posta in più.

Le associazioni si ricevono esclusivamente dai seguenti editori-librai:

Ermanno Loescher & C.° — *Roma, Torino* e *Firenze.*

Ulrico Hoepli. — *Milano, Pisa* e *Napoli.*

RENDICONTI — Ottobre 1909.

INDICE

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

Comunicazioni pervenute all'Accademia sino al 3 ottobre 1909.

MEMORIE E NOTE DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

(*) Questa Nota verrà pubblicata in un prossimo fascicolo.

E. Mancini *Segretario d'ufficio, responsabile.*

Abbonamento postale.

Pubblicazione bimensile. *Roma 17 ottobre 1909.* N. 8.

ATTI

DELLA

REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCVI.

1909

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

Volume XVIII.° — Fascicolo 8°

Comunicazioni pervenute all'Accademia sino al 17 ottobre 1909.

2° Semestre.

ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1909

ESTRATTO DAL REGOLAMENTO INTERNO

PER LE PUBBLICAZIONI ACCADEMICHE

— —

I.

Col 1892 si è iniziata la *Serie quinta* delle pubblicazioni della R. Accademia dei Lincei. Inoltre i *Rendiconti* della nuova serie formano una pubblicazione distinta per ciascuna delle due Classi. Per i *Rendiconti* della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali valgono le norme seguenti:

1. I *Rendiconti* della Classe di scienze fisiche matematiche e naturali si pubblicano regolarmente due volte al mese; essi contengono le Note ed i titoli delle Memorie presentate da Soci e estranei, nelle due sedute mensili dell'Accademia, nonchè il bollettino bibliografico.

Dodici fascicoli compongono un volume, due volumi formano un'annata.

2. Le Note presentate da Soci o Corrispondenti non possono oltrepassare le 12 pagine di stampa. Le Note di estranei presentate da Soci, che ne assumono la responsabilità, sono portate a 6 pagine.

3. L'Accademia dà per queste comunicazioni 75 estratti gratis ai Soci e Corrispondenti, e 50 agli estranei: qualora l'autore ne desideri un numero maggiore, il sovrappiù della spesa è posta a suo carico.

4. I *Rendiconti* non riproducono le discussioni verbali che si fanno nel seno dell'Accademia; tuttavia se i Soci, che vi hanno preso parte, desiderano ne sia fatta menzione, essi sono tenuti a consegnare al Segretario, seduta stante, una Nota per iscritto.

II.

1. Le Note che oltrepassino i limiti indicati al paragrafo precedente, e le Memorie propriamente dette, sono senz'altro inserite nei Volumi accademici se provengono da Soci o da Corrispondenti. Per le Memorie presentate da estranei, la Presidenza nomina una Commissione la quale esamina il lavoro e ne riferisce in una prossima tornata della Classe.

2. La relazione conclude con una delle seguenti risoluzioni. - *a*) Con una proposta di stampa della Memoria negli Atti dell'Accademia o in sunto o in esteso, senza pregiudizio dell'art. 26 dello Statuto. - *b*) Col desiderio di far conoscere taluni fatti o ragionamenti contenuti nella Memoria. - *c*) Con un ringraziamento all'autore. - *d*) Colla semplice proposta dell'invio della Memoria agli Archivi dell'Accademia.

3. Nei primi tre casi, previsti dall'art. precedente, la relazione è letta in seduta pubblica, nell'ultimo in seduta segreta.

4. A chi presenti una Memoria per esame è data ricevuta con lettera, nella quale si avverte che i manoscritti non vengono restituiti agli autori, fuorchè nel caso contemplato dall'art. 26 dello Statuto.

5. L'Accademia dà gratis 75 estratti agli autori di Memorie, se Soci o Corrispondenti, 50 se estranei. La spesa di un numero di copie in più che fosse richiesto, è messa a carico degli autori.

RENDICONTI

DELLE SEDUTE

DELLA REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

MEMORIE E NOTE

DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

Comunicazioni pervenute all'Accademia sino al 17 ottobre 1909.

Fisica. — *Sul moto di un elettrone intorno ad un ione nel campo magnetico.* Nota dal Socio A. RIGHI.

1. In una precedente Nota avente questo stesso titolo e pubblicata or sono alcuni mesi [1], ho cercato di mostrare come il campo magnetico, rendendo minore la massima distanza alla quale può portarsi l'elettrone dal ione positivo intorno al quale si muove, valga a conferire qualche stabilità al sistema da essi costituito, ciò che è la premessa fondamentale della teoria da me proposta per render conto della natura dei così detti *raggi magnetici.* Ho cercato recentemente di acquistare delle più precise nozioni intorno alla traiettoria dell'elettrone, sempre in vista del medesimo scopo, e qui espongo sommariamente quanto ho potuto ricavare da questi nuovi tentativi, riservando ad altra pubblicazione una esposizione completa.

2. Dalle equazioni del moto:

$$\frac{d^2x}{dt^2} = -\frac{hx}{r^3} - k\frac{dy}{dt} \quad , \quad \frac{d^2y}{dt^2} = -\frac{hy}{r^3} + k\frac{dx}{dt} \,,$$

nelle quali figura la quantità k, che è proporzionale all'intensità del campo magnetico, trassi con una prima integrazione le due seguenti:

$$\frac{d\theta}{dt} = \frac{k}{2} + \frac{a}{r^2} \quad , \quad \left(\frac{dr}{dt}\right)^2 = \frac{2h}{r} - b - r^2\left(\frac{k}{2} + \frac{a}{r^2}\right)^2 ,$$

[1] Rend. della R. Acc. dei Lincei, 21 dicembre 1908.

nelle quali entrano le coordinate polari θ, r in luogo delle cartesiane x, y; e cioè si ha $x = r \cos\theta$, $y = r \operatorname{sen}\theta$, mentre a e b sono le costanti introdotte dall'integrazione, ed il cui valore è:

$$a = r_0 v_0 - \frac{k}{2} r_0^2 \quad , \quad b = \frac{2h}{r_0} - u_0^2 - v_0^2 ,$$

essendo r_0 il valore di r per l'istante $t = 0$, ed essendo u_0, v_0 le componenti secondo r_0 e perpendicolarmente ad r_0 della velocità dell'elettrone sempre per l'istante $t = 0$.

Nella citata Nota mi limitai ad un confronto fra la traiettoria effettivamente percorsa dall'elettrone, e la traiettoria che percorrerebbe senza campo magnetico, attribuendo nei due casi alle costanti a e b gli stessi valori, e ciò per rimanere indipendente dall'istante in cui il campo stesso entra in giuoco. Ora invece farò l'analogo confronto per uguali valori iniziali.

In altre parole supporrò, che il campo magnetico (sempre normale al piano in cui si trovano il ione positivo fisso e l'elettrone negativo mobile) venga improvvisamente creato, allorchè l'elettrone occupa una determinata posizione sull'orbita ellittica che esso, come un pianeta attorno al sole, descrive attorno al ione.

È evidente che, mentre è inutile sostituire nelle formole a b il suo valore scritto più sopra, è necessario invece fare simile sostituzione per la costante a, per la ragione che essa dipende da k. Scriveremo quindi:

$$(1) \quad \begin{cases} \dfrac{d\theta}{dt} = \dfrac{k}{2} \cdot \dfrac{r^2 - r_0^2}{r^2} + \dfrac{r_0 v_0}{r^2} , \\[2ex] \dfrac{dt}{dr} = \pm \dfrac{r}{\sqrt{2hr - r_0^2 v_0^2 - br^2 - k r_0 v_0 (r^2 - r_0^2) - \frac{1}{4} k^2 (r^2 - r_0^2)^2}} , \end{cases}$$

come pure

$$(2) \qquad \frac{d\theta}{dr} = \pm \frac{{}^1\!/_2\, k(r^2 - r_0^2) + r_0 u_0}{r\sqrt{\text{radicale precedente}}} .$$

Integrando quest'ultima si avrà l'equazione in coordinate polari della traiettoria.

3. Questa integrazione non presenta difficoltà se si ammette che il campo magnetico abbia piccola intensità. Ponendo, per brevità di scrittura:

$$(3) \qquad \mathrm{P}^2 = - r_0^2 v_0^2 + 2hr - br^2 ,$$

e trascurando nello sviluppo in serie le potenze di k superiori alla prima (ciò che richiede che sia $\mathrm{P} > 0$, il che non sarebbe se l'orbita originale fosse circolare), l'equazione da integrare diviene:

$$(4) \qquad \frac{d\theta}{dt} = \pm \left\{ \frac{r_0 v_0}{r\mathrm{P}} + \frac{k(r^2 - r_0^2)}{2r\mathrm{P}} + \frac{k r_0^2 v_0^2 (r^2 - r_0^2)}{2r\mathrm{P}^3} \right\} .$$

L'integrazione non presenta difficoltà essendo ben noto il valore di $\int \frac{r^m\,dr}{P^{(n+\frac{1}{2})}}$, ove m ed n sono numeri interi.

Il risultato a cui si perviene è il seguente:

$$(5)\qquad \theta = \pm \left\{ \text{arc sen} \frac{hr - r_0^2 v_0^2}{r\sqrt{h^2 - br_0^2 v_0^2}} + \frac{hk}{2b^{\frac{3}{2}}} \text{arc sen} \frac{br - h}{\sqrt{h^2 - br_0^2 v_0^2}} - \frac{kP}{2b} + \frac{kr_0^2 v_0^2 (hr - r_0^2 v_0^2) - kr_0^2 (bhr - 2h^2 + br_0^2 v_0^2)}{2(h^2 - br_0^2 v_0^2)\,P} \right\} + c\,,$$

ove con c si è rappresentata la costante introdotta dalla integrazione.

Per mettere utilmente a confronto la traiettoria rappresentata da questa equazione, coll'orbita ellittica, che l'elettrone continuerebbe a percorrere se il campo magnetico non venisse creato, giova considerare da prima quest'ultima separatamente. La sua equazione si può desumere dalla (5) supponendovi $k = 0$, ed è perciò:

$$\theta = \pm \text{arc sen} \frac{hr - r_0^2 v_0^2}{r\sqrt{h^2 - br_0^2 v_0^2}} + c\,.$$

È facile riconoscere che, dicendo A il semiasse maggiore e B il minore, si ha $A = \frac{h}{b}$, $B = \frac{r_0 v_0}{\sqrt{b}}$. Infatti, per $k = 0$, la (4) dà $\frac{dr}{d\theta} = \frac{rP}{r_0 v_0}$, e perciò l'equazione $P = 0$ fornirà i valori di r massimo e minimo. Si trova:

$$r_{mass.} = \frac{h + \sqrt{h^2 - br_0^2 v_0^2}}{b}\,, \quad r_{min.} = \frac{h - \sqrt{h^2 - br_0^2 v_0^2}}{b}\,;$$

e siccome nell'ellisse $r_{mass.} = A + \sqrt{A^2 - B^2}$, $r_{min.} = A - \sqrt{A^2 - B^2}$, si possono eguagliare le corrispondenti espressioni dei due r, con che si ricavano appunto i valori scritti di A e B.

Per acquistare una chiara idea delle due traiettorie, e cioè dell'ellisse e della traiettoria incognita, si potrebbe, come si usa in circostanze simili a questa, attribuire alle quantità che entrano nelle formole i loro valori numerici noti o verosimili. Così per h e k si assumerebbero certi valori, in base al valore supposto noto del campo magnetico ed ai valori presuntivi delle cariche $-e$ e $+e$ dell'elettrone e del ione, come pure in base alle presunte dimensioni atomiche e molecolari; e similmente per r_0 e v_0. Si arriverebbe così ad una determinazione in giusta scala delle due traiettorie.

Ma è evidente, che la scala alla quale le due curve sono rappresentate ha, nella questione attuale, poca importanza. Per tale motivo ho battuto una via diversa, col vantaggio di poter fare a meno d'ogni elucubrazione sui valori assoluti da attribuire alle varie quantità.

4. Si ponga nella (5) $h = Ab$, $r_0 v_0 = B\sqrt{b}$, $k = 2\alpha\sqrt{b}$, ove α è una nuova quantità proporzionale all'intensità del campo. Si ottiene:

$$\theta = \pm \left\{ \text{arc sen} \frac{Ar - B^2}{r\sqrt{A^2 - B^2}} + \alpha R \right\} + c, \tag{6}$$

posto per brevità:

$$R = \text{arc sen} \frac{r - A}{\sqrt{A^2 - B^2}} - \sqrt{-B^2 + 2Ar - r^2} + \\ + \frac{B^2(Ar - B^2) - r_0^2(Ar - 2A^2 + B^2)}{(A^2 - B^2)\sqrt{-B^2 + 2Ar - r^2}}.$$

Come si vede, basterà dare ad A e B valori determinati, e cioè scegliere una ellisse a piacere, poi attribuire ad α ogni valore desiderato, perchè si possano, mediante la (6), calcolare delle coppie di valori di θ ed r, e costruire così la traiettoria incognita punto per punto.

Occorre per altro determinare dapprima la costante c.

Se θ_0 ed r_0 sono i valori iniziali di θ ed r, quelli cioè relativi all'istante $t = 0$ in cui si crea il campo, la (6) diverrà:

$$\theta - \theta_0 = \pm \left\{ \text{arc sen} \frac{Ar - B^2}{r\sqrt{A^2 - B^2}} - \text{arc sen} \frac{Ar_0 - B^2}{r_0\sqrt{A^2 - B^2}} + \alpha(R - R_0) \right\},$$

essendo R_0 ciò che diviene R quando si muta r in r_0.

È necessario inoltre fissare l'origine degli angoli θ rispetto agli assi dell'ellisse. Mentre l'origine per le r è in uno dei fuochi, assumeremo come asse di partenza per la misura delle θ la retta che va da quel fuoco al punto più vicino dell'ellisse. Deve perciò aversi $r = A - \sqrt{A^2 - B^2}$ per $\theta = 0$, $\alpha = 0$, e la (6) diviene:

$$\theta = \mp \text{arc sen}(-1) \pm \left\{ \text{arc sen} \frac{Ar - B^2}{r\sqrt{A^2 - B^2}} + \alpha(R - R_0) \right\}.$$

In causa del doppio segno, non che della circostanza che esistono in generale due archi compresi fra 0° e 360° che hanno il medesimo seno, l'equazione dà naturalmente quattro valori di θ per ogni valore di r; ma stabilita la posizione dell'ellisse, si è in grado di scartare i due valori superflui, che condurrebbero ad una seconda curva simmetrica alla traiettoria cercata rispetto all'origine.

I valori utili sono quelli dati da:

$$\begin{aligned} \theta &= 90° + \left[\text{arc sen} \frac{Ar - B^2}{r\sqrt{A^2 - B^2}} + \alpha(R - R_0) \right], \\ \theta &= 270° - \left[\text{arc sen} \frac{Ar - B^2}{r\sqrt{A^2 - B^2}} + \alpha(R - R_0) \right]. \end{aligned} \tag{7}$$

Se non che resta ancora incerto, nella espressione di R, il valore da darsi all'arco il cui seno è $\frac{r - A}{\sqrt{A^2 - B^2}}$; ma si toglie tale incertezza colla considerazione della seconda delle equazioni (1), la quale integrata sempre per k piccolo, diviene:

$$\sqrt{b}.t = \pm \left\{ A(1 - 3\alpha B) \text{ arc sen } \frac{r - A}{\sqrt{A^2 - B^2}} + Q \right\} + c, \tag{8}$$

ove con Q si rappresenta per brevità una certa espressione contenente A, B, r, r_0 ed α, e con c la costante d'integrazione. Occorre infatti fare in modo che t risulti positivo e crescente in modo continuo.

Introducendo nelle (7) valori numerici scelti a piacere per A, B, r_0 ed α, ho potuto costruire in casi speciali, insieme all'ellisse di semiassi A e B, anche la traiettoria dell'elettrone quando è sotto l'azione del campo magnetico. Essa presenta una forma generalmente simile a quella della traiettoria della particella vibrante, con cui si rende conto del fenomeno di Zeeman.

5. Sempre colla restrizione che sia lecito trascurare le potenze di k superiori alla prima si dimostrano facilmente alcune altre proprietà della traiettoria.

a) Ponendo $\frac{dr}{dt} = 0$ restano determinati il valore massimo ed il valore minimo di r, e si trova:

$$r(1 + \alpha B) = A \pm \sqrt{A^2 - B^2 + \alpha B(r_0^2 - B^2 + \alpha B r_0^2)}.$$

È facile riconoscere che il massimo di r (segno superiore) è minore di $A + \sqrt{A^2 - B^2}$, cioè dal massimo di r per $\alpha = 0$, o tutt'al più gli è eguale in un caso particolare, e così pure che il minimo di r (segno inferiore) è minore di $A - \sqrt{A^2 - B^2}$, che è il minimo di r per $\alpha = 0$, o al più può essere eguale a tale valore. Questa proprietà insieme a quella accennata alla fine del precedente paragrafo, mette in evidenza il fatto essenziale, che l'elettrone per effetto del campo magnetico è meno facilmente esposto ad essere sottratto al dominio del ione positivo.

I due valori precedenti di r, cioè il suo massimo ed il suo minimo, riescono utili nella costruzione grafica della traiettoria, perchè nè essi nè i punti ad essi vicini sarebbero correttamente forniti dalle (7), non essendo lecito attribuire ad r in tali equazioni valori tali da rendere troppo prossimo a zero la quantità $-B^2 + 2Ar - r^2$.

b) Dicendo T il tempo impiegato dal raggio vettore che va all'elettrone mobile perchè, dopo aver fatto un intero giro riacquisti il valore ini-

ziale, T_0 l'analogo nel caso di $\alpha = 0$, la (8) dà:

$$T = T_0(1 - 3\alpha B) = T_0\left(1 - \frac{3kr_0v_0}{2b}\right).$$

Se ne deduce che il campo accelera la rivoluzione dell'elettrone attorno al ione; e naturalmente la ritarderebbe qualora la direzione del campo, o il senso di rivoluzione dell'elettrone, fossero invertiti.

Matematica. — *Sull'integrazione per parti.* Nota di Leonida Tonelli, presentata dal Corrispondente C. Arzelà.

Ci proponiamo, qui, di dare una formola d'integrazione per parti per le funzioni di due variabili. Dette $f(xy)$, $\varphi(xy)$ due funzioni date in un campo A, misurabile superficialmente, ed ivi superficialmente integrabili (nel senzo di Lebesgue); ed indicati con $F(xy)$, $\Phi(xy)$, i loro integrali indefiniti, dimostreremo che vale la formola

$$\iint F(xy)\,\varphi(xy)\,dx\,dy = \int F(x,y)\left(\int \varphi(xy)\,dy\right)dx - \int \Phi(xy)\left(\int f(xy)\,dx\right)dy + \iint f(xy)\,\Phi(xy)\,dx\,dy$$

$$= \int F(xy)\left(\int \varphi(xy)\,dx\right)dy - \int \Phi(xy)\left(\int f(xy)\,dy\right)dx + \iint f(xy)\,\Phi(xy)\,dx\,dy\,.$$

A tal uopo premetteremo due proporzioni ausiliari.

1. Senza ledere in alcun modo la generalità della questione che vogliamo trattare, possiamo supporre che il campo A, in cui si considerano date le funzioni, sia il rettangolo R determinato dalle rette $x = a$, $x = b$, $(a < b)$, $y = c$, $y = d$, $(c < d)$. Per ridurci ad un simile campo, basta in ogni caso scegliere a, b, c, d, in modo che R contenga A, e porre uguale a zero le funzioni date nei punti di R esterni ad A.

Ciò premesso, dimostriamo che

una funzione $f(xy)$ *misurabile superficialmente in* R, *non negativa, e tale che esista*

$$\int_a^x dx \int_c^y f(xy)\,dy\,,$$

è integrabile superficialmente in R. *Da ciò segue*

$$\int_a^x dx \int_c^y f(xy)\, dy = \int_a^x \int_c^y f(xy)\, dx\, dy = \int_c^y dy \int_a^x f(xy)\, dx \quad (1)$$ [1].

Consideriamo, a tale scopo, una successione

$$l_1, l_2, \dots, l_n, \dots$$

di numeri positivi, crescenti e tendenti all'infinito, ed indichiamo con $f_n(xy)$ la funzione che è uguale a $f(xy)$ in tutti i punti di R in cui è $f(xy) \leq l_n$, ed uguale a zero altrove. La $f_n(xy)$ risulta, così, limitata, misurabile ed integrabile in R, e non negativa. Inoltre, per definizione d'integrale, è

$$\lim_{n=\infty} \int_c^y f_n(xy)\, dy = \int_c^y f(xy)\, dy .$$

Siccome, poi, l'integrale $\int_c^y f_n(xy)\, dy$ è una funzione positiva, non decrescente al crescere di n, ed esiste, per ipotesi, l'integrale

$$\int_a^x dx \left(\lim_{n=\infty} \int_c^y f_n(xy)\, dy \right) = \int_a^x dx \int_c^y f(xy)\, dy ,$$

esiste il limite

$$\lim_{n=\infty} \int_a^x dx \int_c^y f_n(xy)\, dy$$

ed è

$$\lim_{n=\infty} \int_a^x dx \int_c^y f_n(xy)\, dy = \int_a^x dx \int_c^y f(xy)\, dy . \quad (2)$$

Infatti, dall'essere sempre $f_n(xy) \leq l_n$, risulta [2] l'esistenza di

$$\int_a^x dx \int_c^y f_n(xy)\, dy .$$

Dall'essere, poi, $f_n(xy) \leq f(xy)$, risulta

$$\int_a^x dx \int_c^y f_n(xy)\, dy \leq \int_a^x dx \int_c^y f(xy)\, dy .$$

Poichè il primo membro di questa disuguaglianza non decresce al crescere di n, risulta che ne esiste il limite per $n = \infty$, e quindi — per un

[1] Con $\int_a^{x_1} \int_c^{y_1} f(xy)\, dx\, dy$, o $\int_c^{y_1} \int_a^{x_1} f(xy)\, dx\, dy$, indico l'integrale superficiale di $f(xy)$ esteso al rettangolo determinato dalle rette $x = a$, $x = x_1$, $y = c$, $y = y_1$.

[2] Vedi G. Fubini, *Sugli integrali multipli*. Rend. R. Acc. dei Lincei, 1907).

noto teorema di B. Levi ([1]) *sull'integrazione per serie* (applicato alla successione di funzione $\int_c^y f_1(xy)\,dy\,,\int_c^y f_2(xy)\,dy\,,...)$ — che è vera la (2). Ma, essendo $f_n(xy)$ superficialmente integrabile, è ([2])

$$\int_a^x \int_c^y f_n(xy)\,dx\,dy = \int_a^x dx \int_c^y f_n(xy)\,dy\,,$$

e quindi

$$\lim_{n=\infty} \int_a^x \int_c^y f_n(xy)\,dx\,dy = \lim_{n=\infty} \int_a^x dx \int_c^y f_n(xy)\,dy = \int_a^x dx \int_c^y f(xy)\,dy\,.$$

Ciò vuol dire — per la definizione stessa d'integrale — che esiste l'integrale superficiale di $f(xy)$, e che è

$$\int_a^x \int_c^y f(xy)\,dx\,dy = \lim_{n=\infty} \int_a^x \int_c^y f_n(xy)\,dx\,dy = \int_a^x dx \int_c^y f(xy)\,dy\,.$$

Dalla proposizione del Fubini, già usata, risulta, allora, completamente dimostrata la (1).

Da quanto precede si deduce anche che *una funzione $f(xy)$ misurabile superficialmente, e tale che esista*

$$\int_a^x dx \int_c^y |f(xy)|\,dy\,,$$

è integrabile superficialmente, e per essa vale la (1).

2. Se $f(xy)$ è integrabile superficialmente, esiste ([3]) — eccettuato al più i valori di y di un insieme di misura nulla — l'integrale lineare $\int_a^x f(xy)\,dx$. Quest'integrale sarà una funzione superficialmente integrabile? Dimostreremo che sì, e precisamente che

se $f(xy)$ è una funzione integrabile superficialmente, la funzione uguale a $\int_a^x f(xy)\,dx$ nei punti ove quest'integrale lineare esiste, e nulla altrove, è superficialmente integrabile.

([1]) Rendic. Istituto Lombardo, 1906.

([2]) Fubini, loc. cit.

([3]) Fubini, loc. cit.

Consideriamo, dapprima, il caso delle funzioni limitate ($|f(xy)| < M$). Ponendo

$$F(x, y) = \int_a^x \int_c^y f(xy)\, dx\, dy$$

$$DF(x, y) = \lim_{u=+0} \frac{1}{u^2} \int_0^u \int_0^u f(x + u_1, y + u_2)\, du_1\, du_2 =$$

$$= \lim_{u=+0} \frac{F(x + u_1, y + u) - F(x + u, y) - F(x, y + u) + F(xy)}{u^2},$$

si ha (¹)

$$DF(x, y) = f(xy)$$

in tutti i punti di R, eccettuati al più quelli di un insieme di misura superficiale nulla. Ricordiamo, ora, che i punti di un insieme di misura superficiale nulla possono formare, sulle rette $y = \bar{y}$, insiemi di misura lineare non nulla solo per un gruppo di valori di $\bar{y}$ di misura (lineare) nulla. Da ciò segue che — eccettuati i valori di $\bar{y}$ di un insieme lineare J di misura nulla — sulla retta $y = \bar{y}$, $DF(x, y)$ e $f(x, y)$ differiscono solo nei punti di un insieme di misura lineare nulla; e quindi che su tale retta è

$$\int_a^x DF(x, y)\, dx = \int_a^x f(xy)\, dx.$$

Questi due integrali costituiscono due funzioni le quali differiscono, per quanto precede, solo dalle rette $y = \bar{y}$ dell'insieme J, vale a dire, solo nei punti di un insieme di misura superficiale nulla. Ne segue che, se la prima delle due funzioni dette è superficialmente misurabile, tale è anche la seconda.

Ora, dalla sua stessa definizione, $DF(x, y)$ risulta funzione limite di funzioni continue; ed avendosi

$$\left| \frac{F(x + u, y + u) - F(x + u, y) - F(x, y + u) + F(xy)}{u^2} \right|$$

$$= \left| \frac{1}{u^2} \int_0^u \int_0^u f(x + u_1, y + u_2)\, du_1\, du_2 \right|$$

$$\leq \frac{1}{u^2} \int_0^u \int_0^u |f(x + u_1, y + u_2)|\, du_1\, du_2 < M,$$

per un noto teorema sull'integrazione per serie, si ha

$$\int_a^x DF(xy)\, dx = \lim_{u=+0} \frac{1}{u^2} \int_a^x \{F(x + u, y + u) - F(x + u, y)$$

$$- F(x, y + u) + F(xy)\}\, dx.$$

(¹) G. Vitali, *Sui gruppi di punti e sulle funzioni di variabili reali*, Atti R. Accademia di Torino, 1907-08 (§ 4 e 5).

Dunque $\int_a^x \mathrm{DF}(xy)\,dx$, come funzione limite di funzioni continue (rispetto all'insieme delle variabili x, y), è misurabile superficialmente. Tale, perciò, è anche $\int_a^x f(xy)\,dx$, la quale funzione risulta così (essendo $|f| < \mathrm{M}$) superficialmente integrabile.

Passiamo, ora, al caso delle funzioni illimitate. Ponendo $f_1(xy) = f(xy)$ nei punti nei quali è $f(xy) \geq 0$, e $f_1(xy) = 0$ altrove; $f_2(xy) = -f(xy)$ nei punti nei quali è $f(xy) < 0$, e $f_2(xy) = 0$ altrove; si ha

$$f(xy) = f_1(xy) - f_2(xy),$$

con f_1, f_2, funzioni sempre maggiori o uguali a zero. Essendo poi integrabile $f(xy)$, lo sono anche f_1 e f_2. Per dimostrare il teorema basta, dunque, far vedere che esso è vero per una funzione $f(xy)$ *non negativa.*

Consideriamo una successione di numeri positivi, crescenti e tendente all'infinito:

$$l_1, l_2, \dots, l_n, \dots;$$

ed indichiamo con $\varphi_n(xy)$ la funzione, positiva o nulla, che è uguale a $f(xy)$ nei punti ove è $f \leq l_n$, ed uguale a zero altrove. Dalla definizione stessa d'integrale, risulta

$$\lim_{u=\infty} \int_a^x \varphi_n(x, y)\,dx = \int_a^x f(xy)\,dx;$$

e la funzione $\int_a^x \varphi_n\,dx$, essendo limitata ($\varphi_n \leq l_n$), è, per il caso già studiato, misurabile superficialmente. La $\int_a^x f(xy)\,dx$, essendo così funzione limite di funzioni misurabili, è misurabile superficialmente.

Si ha, poi, essendo $\int_a^x \int_c^y f(xy)\,dx\,dy$ funzione continua, e quindi integrabile superficialmente e linearmente, ed in forza di una proposizione del Fubini già usata,

$$\int_a^x dx \int_a^x \int_c^y f(xy)\,dx\,dy = \int_a^x dx \int_c^y dy \int_a^x f(xy)\,dx.$$

Si può, perciò, applicare alla funzione $\int_a^x f(xy)\,dx$ il teorema del n. 1 e concludere che tale funzione è superficialmente integrabile.

La proposizione propostaci in principio di questo numero è, così, pienamente dimostrata.

Dalla dimostrazione precedente risulta anche che *se $f(xy)$ è una funzione misurabile superficialmente, e se esiste l'integrale lineare $\int_a^x f(xy)\,dx$, quest'integrale è una funzione superficialmente misurabile.*

3. Veniamo, finalmente, alla formola d'integrazione per parti annunciata. Siano le due funzioni $f(xy)$, $\varphi(xy)$ superficialmente integrabili. Conservando le notazioni del numero precedente, avremo

$$f(xy) = f_1(xy) - f_2(xy)$$
$$\varphi(xy) = \varphi_1(xy) - \varphi_2(xy),$$

dove f_1, f_2, φ_1, φ_2, sono funzioni non negative e integrabili. Ponendo

$$\mathrm{F}(xy) = \int_a^x \int_c^y f(xy)\,dx\,dy$$
$$\Phi(xy) = \int_a^x \int_c^y \varphi(xy)\,dx\,dy$$

avremo

$$\mathrm{F}(xy) = \int_c^x \int_c^y f_1(xy)\,dx\,dy - \int_a^x \int_c^y f_2(xy)\,dx\,dy = \mathrm{F}^{(1)}(x,y) - \mathrm{F}^{(2)}(x,y)$$
$$\Phi(xy) = \int_a^x \int_c^y \varphi_1(xy)\,dx\,dy - \int_a^x \int_c^y \varphi_2(xy)\,dx\,dy = \Phi^{(1)}(x,y) - \Phi^{(2)}(x,y).$$

Consideriamo, ora, l'integrale

$$\int_a^x \int_c^y \mathrm{F}^{(1)}(xy)\,\varphi_1(xy)\,dx\,dy.$$

Per la proposizione del Fubini già ricordata, potremo scrivere

$$\int_a^x \int_c^y \mathrm{F}^{(1)}\varphi_1\,dx\,dy = \int_a^x dx \int_c^y \mathrm{F}^{(1)}\varphi_1\,dy,$$

ed applicando l'integrazione per parti all'integrale lineare $\int_c^y \mathrm{F}^{(1)}\varphi_1\,dy$,

$$\int_a^x \int_c^y \mathrm{F}^{(1)}\varphi_1\,dx\,dy = \int_a^x \mathrm{F}^{(1)}\left(\int_c^y \varphi_1\,dy\right)dx$$
$$- \int_a^x dx \int_c^y \left(\int_c^y \varphi_1\,dy\right)\left(\int_a^x f_1\,dx\right)dy.$$

Le funzioni $\int_c^y \varphi_1\,dy$, $\int_a^x f_1\,dx$ sono, per il n. 2, superficialmente misurabili, tale, perciò, è anche il loro prodotto $\left(\int_c^y \varphi_1\,dy\right)\left(\int_a^x f_1\,dx\right)$, il quale è una funzione non negativa.

Per il n. 1, possiamo, perciò, scrivere

$$\int_a^x \int_c^y F^{(1)} \varphi_1 \, dx \, dy = \int_a^x F^{(1)} \left(\int_c^y \varphi_1 \, dy \right) dx$$
$$- \int_c^y dy \int_a^x \left(\int_c^y \varphi_1 \, dy \right) \left(\int_a^x f_1 \, dx \right) dx \, .$$

Con una nuova integrazione per parti, avremo

$$(3) \qquad \int_a^x \int_c^y F^{(1)} \varphi_1 \, dx \, dy = \int_a^x F^{(1)} \left(\int_c^y \varphi_1 \, dy \right) dx$$
$$- \int_c^y \Phi^{(1)} \left(\int_a^x f_1 \, dx \right) dy + \int_a^x \int_c^y \Phi^{(1)} f_1 \, dx \, dy \, .$$

Analogamente si ottiene

$$(4) \qquad \int_a^x \int_c^y F^{(1)} \varphi_2 \, dx \, dy = \int_a^x F^{(1)} \left(\int_c^y \varphi_2 \, dy \right) dx$$
$$- \int_c^y \Phi^{(2)} \left(\int_a^x f_1 \, dx \right) dy + \int_a^x \int_c^y \Phi^{(2)} f_1 \, dx \, dy$$

$$(5) \qquad \int_a^x \int_c^y F^{(2)} \varphi_1 \, dx \, dy = \int_a^x F^{(2)} \left(\int_c^y \varphi_1 \, dy \right) dx$$
$$- \int_c^y \Phi^{(1)} \left(\int_a^x f_2 \, dx \right) dy + \int_a^x \int_c^y \Phi^{(1)} f_2 \, dx \, dy$$

$$(6) \qquad \int_a^x \int_c^y F^{(2)} \varphi_2 \, dx \, dy = \int_a^x F^{(2)} \left(\int_c^y \varphi_2 \, dy \right) dx$$
$$- \int_c^y \Phi^{(2)} \left(\int_a^x f_2 \, dx \right) dy + \int_a^x \int_c^y \Phi^{(2)} f_2 \, dx \, dy \, .$$

Sommando membro a membro le uguaglianze (3), (4), (5), (6), dopo aver moltiplicato la (4) e la (5) per -1, si ottiene, tenendo conto delle posizioni fatte,

$$\int_a^x \int_c^y F \varphi \, dx \, dy = \int_a^x F \left(\int_c^y \varphi \, dy \right) dx$$
$$- \int_c^y \Phi \left(\int_a^x f \, dx \right) dy + \int_a^x \int_c^y \Phi \, f \, dx \, dy \, ,$$

che è appunto la formola che dovevamo dimostrare. In modo analogo si ottiene

$$\int_a^x \int_c^y \mathrm{F}\,\varphi\, dx\, dy = \int_c^y \mathrm{F}\left(\int_a^x \varphi\, dx\right) dy$$
$$- \int_a^x \Phi \left(\int_c^y f\, dy\right) dx + \int_a^x \int_c^y \Phi\, f\, dx\, dy\,.$$

Dal confronto delle due formole trovate si ha

$$\int_a^x \left\{ \mathrm{F} \int_c^y \varphi\, dy + \Phi \int_c^y f\, dy \right\} dx = \int_c^y \left\{ \mathrm{F} \int_a^x \varphi\, dx + \Phi \int_a^x f\, dx \right\} dy\,.$$

Chimica. — *Il cicloesano come solvente crioscopico* [1]. (*Comportamento del cicloesanone sciolto in cicloesano*). Nota di L. MASCARELLI e I. MUSATTY, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

Il cicloesanone sciolto in cicloesano presenta, rispetto agli altri chetoni, un contegno crioscopico particolare: per convincersene basta osservare la figura riguardante il comportamento crioscopico dei chetoni, riportata nella Nota precedente [2]; in quella la curva riferentesi al cicloesanone occupa una posizione tutta speciale. Questo chetone fa parte di quella serie di corpi, i quali, avendo costituzione chimica analoga al cicloesano, furono sciolti in esso per stabilire se avessero facoltà di cristallizzare insieme col solvente [3].

Già a concentrazioni assai piccole i valori del peso molecolare sono così elevati, rispetto a quelli degli altri chetoni, da lasciare supporre, che l'anomalia sia dovuta anche ad altre cause e non solo ad associazione.

Il metodo diretto di analisi della fase solida, che per prima si separa nel congelamento, metodo che, come è risaputo, fu proposto da von Bijlert, non potè nel nostro caso essere applicato, perchè nessuno dei processi di dosaggio dei chetoni si mostrò di facile applicazione al dosamento del cicloesanone, nè così sensibile da permettere conclusioni sicure al riguardo. Cercammo di applicare il metodo di Fischer e Meyer [4], di Zelinsky [5], di Stracke [6], di Petrenko-Kritschenko e Lordkipanidze [7], tentammo il dosa-

[1] Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica generale della R. Università di Bologna, luglio 1909.

[2] Rend. R. Acc. Lincei, *18*, II (1909).

[3] Mascarelli e Benati, Gazz. Ch. It., *37*, II, 527 (1907).

[4] Liebig's, An., *190*, 145 (1878); Jour. prak. Ch. (2), *36*, 115 (1887).

[5] Ber. d. d. Ch. Ges., *30*, 1541 (1897).

[6] Monatshefte für Chemie, *12*, 524 (1891); *13*, 299 (1892); *14*, 270 (1893).

[7] Ber. d. d. Ch. Ges., *34*, 1702 (1901).

mento per mezzo del nitrofenilidrazone e del bromofenilidrazone, ma tutti questi procedimenti, per ragioni che qui sarebbe troppo lungo esporre, non ci diedero risultati attendibili. Si dovette quindi cercare di risolvere la questione per via indiretta. E se le prove fatte non hanno lo stesso grado di certezza, che ci offre l'analisi, tuttavia i valori ottenuti sono tali da non potersi dubitare, che il cicloesanone sia capace di formare cristalli misti col cicloesano. Tale asserzione è suffragata dai fatti che seguono.

Se il comportamento crioscopico anomalo del cicloesanone è dovuto a separazione della sostanza sciolta col solvente nel gelarsi di questo, tale anomalia deve scomparire quando si determini il peso molecolare del cicloesanone in cicloesano col metodo ebullioscopico [1]. La costante ebullioscopica del cicloesano venne già da noi determinata [2]: come media di una serie concordante di misure fu trovato $k = 27.5$. Determinammo quindi ebullioscopicamente il peso molecolare del cicloesanone e trovammo valori oscillanti fra 145-154 (teorico 98). Se si considera che il metodo crioscopico conduce a valori 5-6-7 volte maggiori del teorico e che (come si ricava dalle numerose esperienze, che si incontrano nella letteratura) in generale l'associazione diminuisce di poco per una differenza di soli 75 gradi, quale è quella che si ha fra le temperature di ebollizione e di congelamento del cicloesano, ben s'intende come questa sola esperienza basti a porre fuori dubbio, che un'altra deve essere la causa della forte anomalia crioscopica.

Ci accertammo che le misure ebullioscopiche fatte con cicloesano fossero attendibili, cioè che in esse non intervenisse un errore causato dalla tensione di vapore, che può avere il chetone (p. eb. 155°) alla temperatura di ebollizione del cicloesano (p. eb. 81°) determinando di confronto il peso molecolare del cicloesanone in benzolo (p. eb. 80°.5). Siccome si sa che i chetoni non sono associati in benzolo, così si dovevano ottenere valori normali. Questo l'esperienza confermò pienamente.

Di confronto coi valori avuti pel cicloesanone possiamo richiamare quelli ottenuti dalle misure crioscopiche per gli omologhi o-metilcicloesanone e p-metilcicloesanone (riportati nella Nota IV, l. c.): questi valori oscillano rispettivamente fra 175-212 e fra 155-192 (teorico 112): a grandi concentrazioni essi hanno quindi la molecola doppia. All'esame ebullioscopico l'o-metilcicloesanone ha dato valori oscillanti fra 147-156 (teorico 112). Se si istituisce un confronto fra i valori avuti pel cicloesanone e quelli ottenuti per l'o-metilcicloesanone col metodo ebullioscopico, si trova che questi due corpi presentano approssimativamente la stessa anomalia. Se ne arguisce che, se il cicloesanone non potesse cristallizzare insieme col cicloesano, dovrebbe dare col metodo crioscopico pesi molecolari compresi fra 1-2 volte il normale.

(1) Garelli, Gazz. Ch. It., *23*, II, 370 (1893) e Bruni, Feste Lösungen, Ahrens Sammlung, VI.

(2) Mascarelli, Rend. R. Acc. Lincei, *17*, II, 498 (1908).

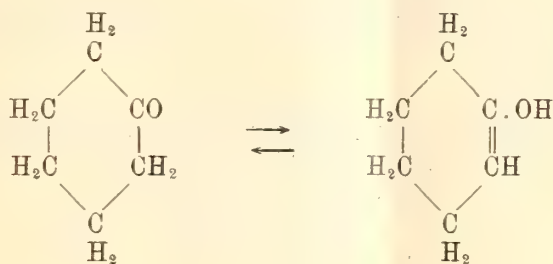
Riteniamo dunque che:

1° il cicloesanone è capace di formare soluzione solida col cicloesano;

2° anch'esso, inoltre, si mostra associato in cicloesano, associazione che è per lui e per i suoi omologhi dello stesso ordine di grandezza di quella riscontrata per gli altri chetoni.

Una questione di fondamentale importanza era tuttavia quella di stabilire se la formazione di cristalli misti fra le sostanze in parola fosse dovuta alla proprietà dei gruppi -CO- e -CH_2- di cristallizzare insieme, di stabilire cioè se i detti aggruppamenti fossero isomorfogeni, oppure se il cicloesanone potesse dar luogo a soluzione solida, perchè capace di funzionare nella forma tautomera, comportandosi quindi come un fenolo parzialmente idrogenato: ciò per analogia con quanto fanno cicloesano e fenolo, cicloesano e cicloesanolo.

Che il cicloesanone possa reagire in forma enolica venne dimostrato da Mannich [1]. Si può ammettere quindi in soluzione un equilibrio secondo lo schema:

```
          H2                        H2
          C                         C
        /   \                     /   \
    H2C       CO              H2C       C.OH
     |        |       ⇄        |        ||
    H2C       CH2             H2C       CH
        \   /                     \   /
          C                         C
          H2                        H2
```

Oltre che fondarci su alcune esperienze crioscopiche (del resto non numerose) che si riscontrano nella letteratura riguardo al comportamento di sostanze differenti fra loro solo per i gruppi -CO- e -CH_2-, noi abbiamo voluto accertarci (con misure estese a corpi, che presentassero costituzione chimica analoga e differissero fra loro per i gruppi sopra detti, ma che non potessero reagire nella forma enolica) che è da escludersi in tal caso la solubilità allo stato solido. I risultati avuti al riguardo verranno pubblicati fra poco. Perciò riteniamo, che la causa della solubilità allo stato solido tra cicloesanone e cicloesano dipenda dalla proprietà del cicloesanone di funzionare come fenolo tetraidrogenato, non essendovi ragione che i gruppi -CO- e -CH_2- fungano da isomorfogeni solo in queste due sostanze.

È ammissibile che nella soluzione in cicloesano vi sia equilibrio tra la forma enolica e la chetonica, per tal guisa che solo una piccola porzione di

[1] Ber. d. d. Ch. Ges., *39*, 1594 (1906).

sostanza sia presente allo stato enolico. All'atto del congelamento si separa nella fase solida una certa quantità di cicloesanone enolico: ne segue una rottura dell'equilibrio fra le due forme tautomere presenti, per la quale si rigenera una nuova quantità di forma enolica, il processo continua finchè non si è separata la quantità di cicloesanone, insieme col cicloesano, corrispondente alla solubilità reciproca allo stato solido delle due sostanze a quella data concentrazione e per modo che resti sempre costante per una data temperatura il rapporto tra la forma enolica e quella chetonica nella fase liquida. Si tratterebbe qui di un fenomeno analogo a quello presentato da quei reattivi, che individuano una sola delle due forme tautomere e che ne turbano in modo analogo l'equilibrio.

Il fatto, prima menzionato, che i chetoni sciolti in benzolo si comportano normalmente, ci spiega i valori teorici trovati crioscopicamente pel cicloesanone sciolto in benzolo, come pure quelli normali avuti usando come solvente il p-xilolo, che, come venne dimostrato da Paternò e Montemartini [1], ha comportamento analogo al benzolo.

Riassumendo, noi riteniamo:

Che nel caso del cicloesanone sciolto in cicloesano si sommino tre cause di anomalia crioscopica:

1°) associazione dovuta al gruppo -CO-;

2°) associazione dovuta a presenza di ossidrile per tautomeria;

3°) formazione di soluzione solida fra i due corpi.

Parte sperimentale.

Il cicloesano era della fabbrica Poulenc Frères di Parigi: venne purificato con miscela solfonitrica, solidificava a 6°,2 e bolliva a 81-81°,5. Dalla stessa fabbrica proveniva il cicloesanone: lo si purificò passando pel relativo composto bisolfitico, bolliva a 155° e 762^{mm}.

A) **Crioscopia**.

Anzitutto volemmo verificare i valori già avuti altra volta [2] rideterminando il peso molecolare del cicloesanone in cicloesano: i valori ora ottenuti riconfermano pienamente quelli già pubblicati. Entrambi ci servirono a costruire la curva relativa al cicloesanone nella figura già pubblicata nella Nota IV (l. c.).

[1] Gazz. Ch. It., *24*, 197, 205 (1894).

[2] Gazz. Ch. It., *37*, II, 527 (1907).

TAVOLA I.

Solvente: *cicloesano*, p. eb. 81-81°,5, p. solid. 6°,2.
Corpo sciolto: *cicloesanone* $= C_6H_{10}O = 98$; p. eb. 155° a 762^{mm}.

Numero d'ordine	Concentrazione in grammi per 100 grammi di solvente	Abbassamento termometrico Δ	Peso molecolare trovato ($k = 200$)	$^1/_{100}$ di molecola di sostanza in 100 grammi di solvente	Deviazione del peso molecolare teorico per 100
A					
1	0. 364	0. 16	454. 5	0. 36	363
2	1. 070	0. 44	486. 4	1. 09	396
3	1. 755	0 70	501. 5	1. 79	411
4	2. 885	1. 11	519. 8	2. 94	430
B					
5	2. 684	1. 05	511. 3	2. 74	421
6	4. 738	1. 75	541. 5	4. 83	453
7	6. 276	2. 24	560. 3	6. 40	471

La parte *A* è ricalcolata dai dati già pubblicati nella Nota I [1]. Poi eseguimmo ancora le seguenti misure crioscopiche:

TAVOLA II.

Solvente: *benzolo*.
Corpo sciolto: *cicloesanone* $= C_6H_{10}O = 98$.

Numero d'ordine	Concentrazione in grammi per 100 grammi di solvente	Abbassamento termometrico Δ	Peso molecolare trovato ($k = 51$)
8	0. 692	0. 36	98. 0
9	1. 326	0. 69	98. 0
10	3. 168	1. 62	99. 7
11	4. 480	2. 26	101. 0
12	5. 971	2. 98	102. 1

TAVOLA III.

Solvenle: *p-xitolo*.
Corpo sciolto: *cicloesanone* $= C_6H_{10}O = 98$.

13	0. 758	0. 33	99. 0
14	2. 338	1. 02	98. 6
15	4. 838	2. 00	104. 0
16	6. 622	2. 64	107. 8
17	0. 574	0. 25	98. 7
18	1. 475	0. 63	100. 6
19	2. 595	1. 07	104. 3
20	4. 198	1. 74	103. 7
21	6. 618	2. 66	107. 0

[1] Gazz. Ch. It., *37*, II, 527 (1907).

B) Ebullioscopia.

La costante di innalzamento molecolare del cicloesano fu già da noi determinata e posto $k = 27.5$ [1]. Ora vi studiammo il contegno ebullioscopico del cicloesanone.

Tavola IV.

Solvente: *cicloesano*; p. eb. 81°.
Corpo sciolto: *cicloesanone* $= C_6 H_{10} O = 98$; p. eb. 155°.

Numero d'ordine	Concentrazione in grammi per 100 grammi di solvente	Innalzamento termometrico Δ	Peso molecolare trovato ($k = 27.5$)
22	1. 210	0. 22	151. 4
23	2 334	0. 44	146. 1
24	4. 644	0. 85	150. 4
25	6. 250	1. 12	153. 7
26	0. 891	0. 16	153. 3
27	1. 000	0. 19	144. 9
28	2. 029	0. 38	147. 0
29	3. 412	0. 63	149. 1
30	5. 235	0. 95	151. 7

Per le ragioni esposte nell'introduzione determinammo ancora ebullioscopicamente il peso molecolare del cicloesanone in benzolo.

Tavola V.

Solvente: *benzolo*; p. eb. 80°,5.
Corpo sciolto: *cicloesanone* $= C_6 H_{10} O = 98$; p. eb. 155°.

Numero d'ordine	Concentrazione in grammi per 100 grammi di solvente	Innalzamento termometrico Δ	Peso molecolare trovato ($k = 27.5$)
31	0. 822	0. 22	97. 1
32	1. 779	0. 46	100. 6
33	3. 079	0. 78	102. 6
34	4. 343	1. 09	103. 6
35	0. 754	0. 20	98 0
36	1. 958	0. 50	101. 8
37	2. 821	0. 70	104. 8
38	4. 198	1. 04	105. 0

Riguardo al comportamento ebullioscopico e crioscopico degli altri chetoni, di cui si fa cenno nella introduzione vedi la nota IV (l. c.).

(1) Rendic. R. Acc. Lincei, *17*, II, 498 (1908).

Chimica. — *Sugli acidi complessi del molibdeno* [1]. Nota di A. Mazzucchelli, presentata dal Socio E. Paternò.

In continuazione di lavori sopra i persali del molibdeno [2] sono stati ottenuti dei risultati che, sebbene non ancora completati in tutte le loro parti, gettano già qualche luce, oltre che sulla questione dei persali, sulla costituzione degli acidi complessi del molibdeno in generale. Ne riassumo qui la parte essenziale, mentre i particolari delle ricerche, eseguite in parte colla collaborazione del dott. M. Borghi, e in parte col dott. G. Zangrilli, saranno esposti in Memorie separate nella Gazzetta chimica.

Anzitutto si è creduto conveniente studiare l'azione dell'acqua ossigenata sui molibdossalati alcalini (di cui si era già preparato il sale baritico, l. c.) per conoscerne la stabilità e condizioni di formazione.

Il *molibdossalato di ammonio* in presenza di H_2O_2 aumenta molto di solubilità dando un liquido giallo vivo, da cui, in opportune concentrazioni (1 di sale contro 1,4 di H_2O_2 al 10 %) si depongono col tempo piccoli cristalli lucenti, pei quali si è trovata la formula $(N_2H_4)_2C_2O_4, MoO_4$, analoga al sale di bario. Si è tentato anche prepararlo in soluzione più diluita, precipitandolo con aggiunta moderata di alcool, procedimento che riuscirebbe utilissimo per persali molto solubili, ma si ebbe un precipitato eterogeneo di fiocchi privi di ossigeno attivo, e di gocce oleose, poi solidificatesi, della formula greggia $3(N_2H_8C_2O_4, MoO_3), O + 2H_2O$. Ciò dimostra che il persale si è idrolizzato, e non sono quindi da attendersi in generale buoni risultati dal trattamento con alcool.

Per riprova si è preparato il sale potassico aggiungendo goccia a goccia alcool, sino a intorbidamento, a una soluzione calda e mediocremente concentrata di molibdossalato potassico $+ H_2O_2$, da cui, per raffreddamento, si deposero scagliette citrine, di composizione non lontana da $K_2C_2O_4, MoO_4$, confermandosi così il tipo del persale, ma anche la insufficienza del metodo alcoolico.

A differenza dei precedenti i molibdossalati acidi, $MeHC_2O_4, MoO_3$, sembrano cambiare composizione mentre addizionano H_2O_2, eliminando l'acido ossalico non salificato. Il sale *potassico*, finamente polverizzato e agitato con peso poco maggiore di H_2O_2 al 15 %, si scioglie in parte e poi depone cristallini gialli, nei quali finisce col trasformarsi interamente. L'analisi corrisponde, non molto bene, alla formula $K_2C_2O_4, 2MoO_4 + 3H_2O$. Il sale

[1] Lavoro eseguito nell'Istituto chimico dell'Università di Roma.

[2] Questi Rendiconti, XVI, 1° sem., 1906 (963-966).

acido di *ammonio*, solubilissimo in H_2O_2, specie a caldo, depone più o meno presto dalla soluzione concentrata una polvere color arancione $(NH_4)_2C_2O_4$, $2MoO_4 + 3H_2O$, di cui è notevole la solubilità, scarsa nell'acqua calda e quasi nulla nella fredda, che però la idrolizza, togliendole ossigeno attivo e acido ossalico, Se invece si opera in soluzione un po' diluita non si depone nulla anche dopo molto tempo, e con alcool si ha un miscuglio povero di ossigeno attivo. Sul sale acido di *sodio* ci si contentò di una preparazione, trattando con alcool la soluzione non molto concentrata: le scaglie ottenute corrispondono alla formula $Na_2C_2O_4$, $2MoO_4$.

Pei *molibdojodati* non si ottennero risultati precisi: il sale potassico KIO_3, MoO_3 aumenta molto la sua solubilità in presenza di H_2O_2, ma la soluzione, gialla, si rapprende in vetro amorfo su H_2SO_4 e con alcool dà miscugli variabili. Lo stesso dicasi dei molibdofosfati e arseniati.

Dai *molibdotartrati* non si sono potuti preparare persali solidi per la loro grande solubilità e decomponibilità; ma si sono raccolti interessanti indizî sulla loro esistenza in soluzione con osservazioni polarimetriche.

Una soluzione di $(NH_4)_2C_4H_4O_6$, MoO_3 con quantità equivalente di H_2O_2 si colora in giallo e cambia il suo potere rotatorio molecolare [riferito a $C_4H_6O_6$ come usavano Rosenheim e Itzig (1)] da $+ 528°$ a $+ 203°$, valore che non si altera per una quantità tripla di H_2O_2, mostrando così di esser dovuto alla formazione di un persale, evidentemente $(NH_4)_2C_4H_4O_6$, MoO_4, e non già a una eventuale scomposizione del composto originale in permolibdato e tartrato ammonico. L'attività della soluzione cresce col tempo, per assumere infine il valore corrispondente al composto iniziale, per decomposizione catalitica di H_2O_2, accennata dallo sviluppo di bollicine e dimostrata jodometricamente. Abbiamo poi voluto esaminare se una molecola di acido tartarico possa addizionare più molecole di MoO_4, come si è trovato pel MoO_3 (2), determinando le rotazioni di soluzioni di acido tartarico (alla concentrazione costante di 0,408 %) con quantità crescenti di acido molibdico giallo $+ H_2O_2$. Si ottennero così le seguenti rotazioni molecolari (dove i numeri superiori indicano le molecole di MoO_4 per una di $C_4H_6O_6$):

	1	2	3	4	5	6
$[\alpha]_D$	$+ 183°$	343°	385°	428°	425°	427°

Pare dunque che si abbia addizione fino al rappporto $C_4H_6O_6 : 4MoO_4$, mentre per l'acido molibdico fu trovato 1:3. E la cosa è stata confermata operando in soluzione più diluita (0,2017 %) dove si ebbero i numeri seguenti, che concordano, per la posizione del *maximum*, coi primi dentro i

(1) Ber., *33* (708-718).
(2) Ber., *33* (718).

limiti degli errori sperimentali, abbastanza grandi collo scadente polarimetro a nostra disposizione.

	1	2	3	4	5	6
$[\alpha]_D$	119°	210°	372°	378°	385°	380°

Osservazioni analoghe furono fatte col molibdomalato sodico, il cui potere rotatorio (riferito alla molecola $C_4H_6O_5$) che è $+134°$ a 13° diviene $-140°$ in presenza di H_2O_2 e non varia per un eccesso di questa. La decomposizione catalitica dell'H_2O_2 è qui molto più rapida che non nel caso del tartrato, e quando è finita il potere rotatorio riprende un valore poco diverso dall'iniziale, cioè $+150°$.

Si sono poi eseguite determinazioni crioscopiche per riconoscere anche così l'addizione dell'H_2O_2 a varî acidi complessi del molibdeno. Anzitutto, per controllo, si è esaminato il molibdossalato ammonico, trovando che il numero di molecole rimane praticamente invariato per aggiunta di H_2O_2 non solo fino al rapporto 1:1 quale corrisponde al persale ottenuto solido, ma fin quasi al rapporto 1:2, sia che si faccia la determinazione crioscopica subito, sia dopo tre giorni. Dovremmo dedurne la esistenza di un persale più ricco di ossigeno, ma è più probabile che intervenga una parziale scissione in ossalato e permolibdato ammonico per l'eccesso di H_2O_2, e ciò viene confermato dai risultati crioscopici del molibdossalato acido di ammonio, per cui si ha pure variazione quasi nulla nel numero di molecole sino verso il rapporto $MoO_3:2H_2O_2$, e, oltre questo, un aumento sproporzionato che accenna a decomposizione del complesso. Ciò spiega i risultati sfavorevoli delle precipitazioni con alcool, sopra accennate.

Per l'acido molibdoiodico i dati crioscopici se non han finora dato indizî sicuri sull'esistenza di un peracido, forniscono però risultati interessanti per la costituzione dell'acido originale. Aggiungendo infatti a una soluzione di 4,10 mmgr.-mol. di $MoO_3 , 2H_2O$ le quantità di acido iodico (in mmgr.-mol.) segnate superiormente, si è trovato crioscopicamente la quantità di molecole sottosegnata:

HIO_3	—	1,36	2,73	4,09
moli tot.	0,70	1,52	2,39	3,11

Il piccolo numero trovato per l'ac. molibdico solo non sorprende, sapendosi che è fortemente polimerizzato (Rosenheim), ma è strano che aggiungendo acido iodico il numero di molecole rimanga così basso, mentre l'acido molibdoiodico (Rosenheim) è ionizzato quasi quanto lo iodico, il cui i è 1,64 (Landolt). La spiegazione più ovvia è che il molibdoiodico *sia pure polimerizzato*, e quindi se col Rosenheim diamo al molibdico giallo la formula $8MoO_3$, la sua sia $8(HIO_3 , MoO_3)$. Resterà a vedere se la polimerizzazione si mantiene nei sali, di cui notoriamente esistono diversi tipi. Aggiungendo

HJO_3 all'acido permolibdico si ha invece un aumento notevole nel numero di molecole, che potrebbe dipender tanto da formazione di molibdoiodico $+ H_2O_2$, quanto da formazione di un permolibdoiodico depolimerizzato. I numeri di trasporto elettrolitici permetteranno decidere.

Questi risultati portano naturalmente alla questione sul peso molecolare dell'acido permolibdico, cioè dei miscugli di $H_2O_2 +$ ac. molibdico giallo. Per quest'ultimo il Rosehneim trovò un peso medio di $4,1(MoO_3)$, che interpreta come $Mo_8\overset{-}{O}_{25}H + \overset{+}{H}$. Noi trovammo valori anche maggiori, in media $5,9(MoO_3)$ e aggiungendo a una soluzione di $2MoO_3$ (in mmgr.) le molecole di H_2O_2 segnate in prima linea si è trovato crioscopicamente la quantità di molecole segnate nella seconda.

H_2O_2	—	0,70	1,40	1,75	2,11	2,98	3,86	4,47	5,35
moli tot.	0,368	0,52	0,58	0,74	0,84	1,57	2,28	3,02	3,98

Da queste deduciamo che il peracido MoO_3 , H_2O_2 è polimerizzato come l'originale MoO_3, mentre l'aumento di molecole quando l'H_2O_2 oltrepassa il rapporto 1:1 deve dipendere da parziale idrolisi e maggiore jonizzazione del $MoO_3 . 2H_2O_2$ che sarebbe pure polimerizzato.

La polimerizzazione del MoO_3 , H_2O_2 rende così conto della possibilità del tartrico di addizionare fino a $4MoO_4$, come quella del MoO_3 spiega la esistenza di $C_4H_6O_6 , 3MoO_3$; e allora abbiamo voluto provare come si comporti l'acido molibdico ottenibile da $MoO_4(CH_3)_2$ che è, secondo Rosenheim [1], a molecola semplice.

Aggiungendo quantità crescenti di H_2O_2 a 3,62 mmgr.-mol. di questo acido si sono ottenuti questi risultati:

H_2O_2	—	1,80	4,05	6,75	9.00
moli tot.	6,90	7,11	7,96	10,22	12.54

Il risultato è simile a quello ottenuto col molibdico giallo: addizione quantitativa sino al rapporto 1:1, e più oltre aumento di molecole per idrolisi e forse aumentata jonizzazione; anche il colore è simile, giallo vivo per MoO_3 , H_2O_2 e citrino per $MoO_3 , 2H_2O_2$. Si è allora esaminato polarimetricamente l'effetto di quantità crescenti di questo peracido MoO_3 , H_2O_2 su l'acido tartrico, a due diverse concentrazioni di quest'ultimo (0,408 e 0,204 %):

MoO_4	1	2	3	4	5	6
$[\alpha]_D$ (I)	174°	223°	316°	375°	424°	420°
$[\alpha]$ (II)	196°	223°	296°	389°	524°	531°

Si vede dunque che anche qui si addizionano molte molecole di MO_3,

[1] Z. anorg. Ch., *37*, (324).

e anzi, più che per il peracido del molibdico giallo (5 contro 4); e senza dubbio addizionabilità simile si troverà nel sistema acido tartrico + molibdato di metile (senza H_2O_2) di cui, per scarsezza di tempo, abbiamo potuto eaaminare solo due miscele (tartrico: $MoO_3 = 1:1$ e $1:4$) ottenendo per $[\alpha]_D$ i valori rispettivi di 270°,6 e 474° a 22°. Tutto ciò si concilia male colla monomolecolaritì di questo acido asserita dal Rosenheim; ma è da notare che essa non risulta affatto dalle sue misure. Per una decomposizione $MoO_4(CH_3)_2 \longrightarrow MoO_4H_2 + 2CH_4O$ si calcola infatti un peso molecolare $\frac{1}{3}$ del teorico, e in generale $\frac{n}{2n+1}$ per la decomposizione $n\,MoO_4(CH_3)_2 \longrightarrow (MoO_3)_n + 2nCH_4O$, anche trascurando la ionizzazione. Rosenheim trovò circa $^1/_2$, onde occorre dedurne un peso molecolare assai elevato che la composizione oscillante del « molibdato di metile » non permette pel momento di precisare.

Altre esperienze ancora sono state fatte relativamente al solfato di molibdeno o acido molibdosolforico sulla cui costituzione mancano ancora studî precisi. Aggiungendo a 4,74 millimoli di acido molibdico giallo quantità variabili di H_2SO_4 si è trovato il numero di molecole sottosegnato, subito (I) e dopo due giorni (II):

H_2SO_4	—	1,50	3,00	4,51	6,01
moli tot. (I)	0,78	3,81	6,47	9,32	—
moli tot. (II)	—	3,47	—	—	10,45

Analoghe esperienze si sono fatte con 4,40 millimoli di acido molibdico da $MoO_4(CH_3)_2$, e solforico in quantità variabile, ottenendo questi risultati (dopo due giorni di conservazione):

H_2SO_4	—	1,10	2,20	4,40
moli tot.	7,07	9,10	11,35	15.33

Questi numeri sono interessanti in quanto ci mostrano che con ambedue gli acidi molibdici il numero di molecole è assai minore di quello che spetterebbe al solforico solo, e che quindi un composto fra SO_3 e MoO_3 continua a sussistere anche in soluzione; ulteriori ricerche poi decideranno se si tratti di una scomparsa di H — ioni a spese del MoO_3 che funzionerebbe da catione, ovvero se anche l'acido molibdosolforico sia polimerizzato, e fino a che punto. L'esame crioscopico dei miscugli di H_2O_2 con acido molibdosolforico non fornisce, esso solo, risultati sicuri, in quanto che l'aggiunta di H_2O_2 provoca un aumento nel numero di molecole, di circa 0,5 per ogni H_2O_2, di dubbio significato. Peraltro anche in questo i due acidi molibdici si comportano similmente.

Tutti questi ultimi risultati aprono un nuovo campo di ricerche; si tratta infatti di esaminare, con questi ed altri metodi fisico-chimici, la formazione di complessi da parte *dei due acidi molibdici*, e le loro relazioni vicendevoli. Sono avviate ricerche in proposito in questo laboratorio.

Va pure ricordato che ugualmente fruttuose ci promettono di riuscire ricerche simili sui tunstotartrati. Il $Na_2C_4H_4O_6$, WO_3 per aggiunta di H_2O_2 cambia il suo potere rotatorio da $+285°$ a $+223°$, valore che raggiunge solo con un certo eccesso di H_2O_2 perchè il persale sembra essere un poco idrolizzabile, come lo è pure l'acido pertunstico libero (Pissarjewsky). Inoltre la decomposizione catalitica è assai meno vivace che col molibdotartrato, e ciò pure concorda con quanto ha trovato il Brode sulle accelerazioni catalitiche della reazione $H_2O_2 + 2HI$.

Chimica. — *Sul peso molecolare del Selenio in soluzione* [1]. Nota di F. Olivari, presentata dal Socio G. Ciamician.

1. Nella prima Nota sullo stesso argomento [2] io riferivo il risultato di alcune determinazioni del peso molecolare del selenio sciolto in iodio e, valendomi del fatto che i due elementi non formano per fusione reciproca alcun composto e non sono nemmeno parzialmente isomorfi, concludevo dagli abbassamenti osservati che il peso molecolare del selenio in soluzione nell'iodio corrisponde alla molecola Se_2.

Inoltre, ricordando che misure precedenti di Beckmann in ioduro di metilene [3] e in fosforo [4] avevano invece condotto a grandezze molecolari dell'ordine Se_8, facevo notare come il comportamento del selenio fosse diverso da quello dello zolfo la cui molecola è egualmente complessa in tutti i solventi considerati e mi riservavo di rivedere in seguito più dettagliatamente l'esattezza delle mie osservazioni.

Dopo di aver studiato le proprietà dell'iodio come solvente crioscopico [5] e corretta la costante d'abbassamento molecolare proposta da Timmermans [6] riprendo l'esame del sistema selenio-iodio sia per verificare i primi risultati sperimentali sia per esaminare il valore di argomenti addotti ultimamente a sostegno della esistenza di ioduri di selenio.

[1] Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica generale della R. Università di Parma, diretto dal prof. G. Plancher.

[2] Rend. Acc. Lincei, XVII, 2° sem., pag. 389 (1908).

[3] Z. physik. Chem., *42*, pag. 853 (1903).

[4] Z. physik. Chem., *22*, pag. 614 (1897).

[5] Questo studio verrà pubblicato fra poco.

[6] Journ. de Chimie Phys., *4*, pag. 170 (1906).

Riporto una nuova serie (2ª serie) di misure crioscopiche eseguite con le opportune cautele, adoperando dell'iodio ripetutamente sublimato e del selenio amorfo ($d = 2.25$) purificato col metodo di Keller (¹): i pesi molecolari sono calcolati colla costante $k = 213$ da me stabilita.

TABELLA I.

conc. °/₀	Δ	PM ($k = 213$)
	1ª Serie.	
0.5094	0.86	126.2
1.0710	1.71	133.4
1.6330	2.52	138.1
2.200	3.34	140.3
0.5186	0.87	127.0
1.052	1.68	133.4
1.505	2.35	136.4
	2ª Serie.	
0.2635	0.44	127.6
0.7649	1.25	130.4
1.378	2.03	144.6
2.772	4.04	146.1
3.804	5.39	150.3
5.038	6.87	156.2
6.341	8.32	162.2
8.013	10.37	164.6

Come si vede, gli abbassamenti ottenuti nella mia prima serie di misure (l. c.) sono confermati e i pesi molecolari calcolati colla nuova costante sono ancora dell'ordine $Se_2 = 158.4$ benchè raggiungano questo valore soltanto in soluzione concentrata.

Comunque siano da interpretarsi i risultati delle determinazioni a bassa concentrazione, nello stato attuale delle nostre cognizioni sul sistema selenio-iodio non si potrebbe sostenere conclusione diversa da quella di già proposta: che gli abbassamenti osservati siano in effetto dovuti alla grandezza molecolare della sostanza sciolta. Infatti le misure di Pellini e Pedrina (²) contro cui non è stata mossa obbiezione e che costituiscono il necessario fondamento a conclusioni di tale specie, hanno un'importanza decisiva.

Data la natura dei due elementi, come gli autori avvertono e specialmente del selenio in cui i fenomeni di allotropia e di soprarafreddamento sono così evidenti, non è agevole stabilire con eguale precisione ogni tratto

(¹) Journ. Am. Chem. Soc., *19*, pag. 771.
(²) Rend. Acc. Lincei, XVII, serie 5ª, pag. 78 (1908).

della curva di equilibrio. Ma si osservi che l'esistenza dei presunti composti $Se_2 I_2$ (50 % atomico di Se) e $Se I_4$ (20 % atomico di Se) dovrebbe essere rivelata dal tratto di curva che da 0 va al 50 % atomico di *Se*, tratto lungo il quale anche per la mia personale esperienza, è possibile determinare esattamente il punto in cui comincia a separarsi allo stato solido l'iodio puro. L'eutectico corrisponde al composto $Se_2 I_2$ che per analogia cogli altri derivati alogenati del selenio e dello zolfo (cloro- e bromoderivati) dovrebbe presentare la maggiore stabilità.

Ad ogni modo, l'esistenza di un arresto eutectico ad una stessa temperatura per tutto l'intervallo di concentrazione 0-100 % è una importante conferma che nel campo del fuso non si ha formazione di composti fra il selenio e lo iodio.

La possibità che la molecola Se_8 si dissoci in soluzione in modo dipendente dalle condizioni sperimentali (temperatura, diluizione, azione del solvente ecc.) è stata da me di nuovo stabilita con misure crioscopiche in cloruro mercurico [1] in confronto colla stabilità della molecola S_8 dello zolfo. Cade perciò una prevenzione teorica e viene a mancare il valore di un'analogia che fu invocata contro le mie conclusioni [2].

Il selenio separantesi dalle soluzioni in iodio è verosimilmente la modificazione metallica (Se_γ): infatti si presenta sotto forma di polvere nerogrigia cristallina insolubile in CS_2 (densità = 4.7 ?). Deve notarsi che la trasformazione delle diverse varietà di selenio in selenio cristallino avviene rapidamente nell'intervallo di temperatura 100°-200° entro cui sono appunto comprese le mie esperienze [3].

2. Agli stessi risultati è giunto recentemente Beckmann [4]: in continuazione alle sue importanti ricerche in cloro e bromo [5] egli ha caratterizzato lo iodio quale solvente ebullioscopico ($k = 110$) e crioscopico ($k = 210$) ed ha determinato coi due metodi il peso molecolare dello zolfo e del selenio.

« Lo zolfo fornisce in iodio » così in sostanza si esprime « come in « CS_2 e in altri indifferenti solventi organici molecole complesse, approssi- « mativamente S_8, mentre per il selenio, come di già Olivari ha trovato, ha « luogo una dissociazione delle molecole complesse (Se_{10}, Se_8) tale che in

[1] Rend. Acc. Lincei, vol. XVIII, 2° sem. pag. 94.

[2] Rend. Acc. Lincei, vol. XVII, pag. 632; vol. XVIII, 1° sem., pag. 465.

[3] Cfr. Gmelin-Kraut Hand. anorg. Chem., B. I. 1, pag. 727.

[4] Z. f. anorg. Chem. B 63 (1909), pag. 63, 29 marzo.

Il prof. Beckmann fu da me avvisato sin dal 10 febbraio scorso che nel mio laboratorio si studiava l'iodio come solvente; per comune accordo venne deciso di procedere in modo parallelo.

G. Plancher.

[5] Z. f. anorg. Chem. *51* (1906) pag. 96; Physik-chem. Centralblatt 6 (1908) pag. 49; Z. f. physik. Chem. *46* (1903), pagg. 861 e 65 (1908) pag. 288.

« soluzione concentrata si ottengono valori prossimi ad Se_2 e valori più pic-
« coli in soluzione diluita.

« Il grado della dissociazione non varia molto colla temperatura (PE
« 183°, PF 113°).

« Si sarebbe propensi a ricondurre l'anomalo comportamento del selenio
« alla sua maggiore capacità di combinazione collo iodio.

« Essendo noto per le mie antiche ricerche che le soluzioni contenenti
« iodio libero sono violette e quelle che lo contengono combinato col sol-
« vente hanno colore rosso-bruno, si può inversamente dalla variazione di
« colore delle soluzioni iodiche violette giudicare se lo iodio entra in com-
« binazione [1].

« Ora, le soluzioni violette di iodio in solfuro di carbonio o tetracloruro
« di carbonio conservano il loro colore per aggiunta di zolfo anche per ri-
« scaldamento, mentre per scuotimento con selenio non ostante la sua pic-
« cola solubilità già a freddo interviene un cambiamento di colore in rosso-
« bruno.

« Se per queste esperienze si sarebbe indotti a ricercare in una combi-
« nazione collo iodio la ragione dell'anomalo comportamento del selenio alle
« determinzioni di peso molecolare, a ciò si oppone d'altra parte un lavoro
« di Pellini e Pedrina i quali, determinando la curva completa di fusione
« dello iodio e selenio non trovarono alcun accenno per un composto ».

Da quanto precede risulta che anche Beckmann si rende ben conto del valore delle misure di Pellini e Pedrina; tuttavia egli non giunge ad alcuna conclusione perchè le sue esperienze colorimetriche gli confermano il sospetto che la ragione dell'anomalo comportamento del selenio sia da ricercare in una combinazione collo iodio.

Che il selenio presenti di fronte agli alogeni una maggiore capacità di combinazione dello zolfo risulta attendibile dalla sua posizione nel gruppo; le esperienze di Beckmann qualora fossero probative (e vedremo che possono altrimenti interpretarsi) dimostrerebbero però che combinazioni fra selenio e iodio possono esistere in soluzione cioè ad una temperatura e in condizioni sperimentali diverse da quelle in cui si compie la determinazione del peso molecolare.

Le prove colorimetriche poi eseguite nel modo sopra citato presuppongono che le sostanze da studiarsi collo iodio diano, per loro conto, delle soluzioni incolore nei solventi adoperati: questa condizione è raggiunta dallo zolfo, ma non dal selenio amorfo le cui soluzioni in solfuro di carbonio hanno colore giallo.

Per ciò, io ho preparato una soluzione satura a 25° di selenio amorfo in CS_2 e una soluzione di iodio al 0,4 ‰: una porzione di quest'ultima

[1] Cfr. Lachman C. C. 1903, I, pag. 617; Hantysch e Vagt Z. physik. Chem *38* (1901) pag. 727; Strömholm Z. physik. Chem. *44* (1903) pag. 721.

fu agitata (a 25°) con selenio amorfo fino a saturazione, con che il colore violetto primitivo passò al rosso-bruno; lo stesso colore rosso-bruno si potè osservare sovrapponendo semplicemente i recipienti che contenevano le soluzioni singole gialla del selenio e violetta del iodio, e guardando per trasparenza.

Dunque già dal punto di vista qualitativo appariva evidente che il colore rosso-bruno osservato da Beckmann era la risultante ottica dei colori giallo e violetto spettanti ai due componenti: per stabilire se questo fatto sussistesse anche quantitativamente ho determinato, ricorrendo ad uno spettrofotometro di Hüfner, il coefficente di estinzione E delle soluzioni precedenti di selenio e iodio in una regione dello spettro corrispondente ad una lunghezza d'onda di 460 $\mu\mu$: ho quindi mescolato volumi eguali delle due soluzioni e del miscuglio ho nuovamente determinato il coefficente E nella stessa regione dello spettro.

I risultati ottenuti furono i seguenti:

TABELLA II.

Soluz. in CS_2	conc.	E ($\mu\mu = 460$)
di I	0.4 °/₀₀	0,56
di Se amorfo	satura a 25°	0,49
dei due elementi	volumi eguali delle soluz. preced.	0,53

La somma dei coefficenti di estinzione delle due soluzioni di iodio e selenio è 0,56 + 0,49 = 1.05. Ora, poichè la concentrazione dei due elementi nel miscuglio è metà di quella delle loro singole soluzioni, dato che nessun fenomeno chimico intervenga che possa alterare il potere di assorbimento, anche il coefficente E del miscuglio dovrà essere metà ciò che, nei limiti degli errori sperimentali, appunto si verifica.

Naturalmente le soluzioni di iodio in CS_2 non variano sensibilmente di colore se si agitano con selenio metallico (insol. in CS_2). Nemmeno per le soluzioni di iodio in CCl_4 mi è stato possibile di osservare cambiamenti apprezzabili di colore quando vengano cimentate con selenio: si sa infatti che esso è insolubile in CCl_4.

Alla fine della sua breve Nota, Beckmann considera la regolarità da me accennata secondo cui già in soluzione la complessità molecolare del selenio sarebbe tanto minore quanto a più alta temperatura si fanno le determinazioni; a questo proposito ho io stesso dichiarato [1] che se la temperatura può avere influenza sulla complessità molecolare essa non è il solo elemento da cui dipenda e mi proponevo, estendendo le ricerche, di indagare qual parte vi abbiano la natura del solvente e le altre condizioni sperimentali.

[1] Rend. Acc. Lincei, vol. XVIII 1° sem., pag. 465.

Sarà poi interessante di stabilire se, come è stato dimostrato per lo zolfo [1], anche per il selenio le diverse modificazioni allotropiche possiedono la stessa grandezza molecolare, ben inteso quando si operi in condizioni opportune.

CONCLUSIONI.

1. Il peso molecolare del selenio in soluzione nello iodio è dell'ordine di grandezza Se_2; questo valore si raggiunge per altro a concentrazioni superiori al 5 %: in soluzione più diluita si ottengono valori più bassi.

2. Il selenio che cristallizza dalle soluzioni iodiche è insolubile in solfuro di carbonio ed appartiene verosimilmente alla modificazione metallica.

3. La variazione di colore che interviene nelle soluzioni iodiche violette solfocarboniche per scuotimento con selenio amorfo, non deve di necessità attribuirsi ad una combinazione fra i due elementi, ma si spiega ammettendo che lo spettro di assorbimento della soluzione rosso-bruna del miscuglio, sia come la sovrapposizione dei due spettri di assorbimento delle soluzioni violetta dello iodio e gialla del selenio in solfuro di carbonio.

Chimica. — *Ricerca di nuove sostanze fototrope* [2]. Nota di M. Padoa e F. Graziani, presentata dal Socio G. Ciamician.

In seguito ad alcune esperienze sui corpi fototropi, già descritte da uno di noi in una Nota precedente [3], abbiamo pensato a preparare il campo a più estese considerazioni su questo argomento, cercando nella stessa classe di sostanze, gli idrazoni, nuovi corpi fototropi. Ci siamo proposti di esaminare sia quelli già noti ma non ancora bene osservati sotto questo punto di vista, sia quelli non ancora preparati finora.

Una ricerca sistematica in questo senso, dato il gran numero dei composti da esaminare, non è cosa breve e noi siamo ben lontani dall'averla condotta a termine; per ora rendiamo noto quanto abbiamo fatto sperimentando con tre idrazine: la α- e la β-naftilidrazina e la p-totilidrazina, e con le seguenti aldeidi: benzoica, anisica, cinnamica, p-toluica, cuminolo, piperonale.

Le conclusioni d'indole generale che si possono ricavare finora dalle nostre esperienze sono le seguenti: sono fototropi tutti i β-naftilidrazoni pre-

(1) Gloss, Journ. of Phys. Chem. *2*, pag. 421. - C. C. 1899, *1*, pag. 97; Smith e Holmes, Z. phys. Chem. *42*, pag. 475; Popoff, C. C. 1903, *2*, pag. 1265; Arostein e Meihuizen Z. phys. Chem. *30*, p 153.

(2) Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica generale della R. Università di Bologna.

(3) Questi Rendiconti, (1909) I, 694.

parati, mentre che non lo è nessuno degli α-; è questa per ora la sola relazione che si conosca, negli idrazoni, fra la costituzione e la proprietà d'essere fototropi. Dei 15 idrazoni esaminati ve ne sono 8 più o meno fototropi; lo scoloramento al buio a temperatura ordinaria dura, a seconda delle sostanze, da qualche ora a qualche giorno; più spiccato è il fenomeno e tanto più rapida avviene questa retrocessione. Lo scoloramento per opera del calore avviene a temperature che variano da 80° a 145°.

Parte sperimentale.

1. *α-naftilidrazone della benzaldeide* $C_6H_5 . CH = N - NH . C_{10}H_7$.

Venne preparato, come indica E. Fischer [1], da una soluzione debolmente acida di α-naftilidrazina e benzaldeide, e cristallizzato dall'alcool. Fuse, come indica quell'A., a 145°. È giallo chiaro, in aghi splendenti, *non fototropo*.

2. *α-naftilidrazone dell'anisaldeide* $CH_3 . O . C_6H_4 . CH = N - NH . C_{10}H_7$.

Mescolando una soluzione debolmente acida di α-naftilidrazina con poca anisaldeide si forma una massa oleosa che agitando cristallizza. Dall'alcool cristallizza in aghetti giallognoli, splendenti. Fonde nettamente a 176°; *non è fototropo*. Non risultandoci che sia stato preparato, abbiamo fatta una determinazione d'azoto;

	Calcolato	Trovato
N %	10,15	10,25

3. *α-naftilidrazoue del cuminolo* $(CH_3)_2 CH - C_6H_4 - CH = N . NH . C_{10}H_7$.

Non sembra sia stato preparato finora; si ha come il precedente e cristallizza dall'alcool in aghetti giallognoli, che si dispongono in aggruppamenti voluminosi P. F. 159°; *non è fototropo*. Analisi:

	Calcolato	Trovato
N %	9.72	9,83

4. *α-naftilidrazone dell' aldeide cinnamica*
$C_6H_5 CH = CH - CH = N - NH . C_{10}H_7$.

Non ci risulta sia stato preparato; si ottiene come gli altri; dall'alcool si separa in polvere cristallina gialla. P. F. 165°; *non è fototropo*. Analisi:

	Calcolato	Trovato
N %	10,30	10,24

Tentammo di preparare gli analoghi composti del piperonale, vanillina, citrale, carvone, mentone, *p*-tolualdeide, ma non ottenemmo che delle masse oleose che non si riuscì a far cristallizzare.

[1] Liebigs Annalen, *232*, 241.

5. *β-naftilidrazone della benzaldeide* $C_6H_5CH = N.NH.C_{10}H_7$.

Preparato da E. Fischer [1] come l'altro. Cristallizza dall'alcool in fogliette bianche, splendenti p. f. 192° (secondo E. Fischer 194°). *Alla luce del sole si colora* in due o tre minuti in rosa chiaro. La colorazione scompare al buio in 4 o 5 giorni; per riscaldamento si scolora completamente verso i 120°. Non ci risulta che la fototropia di questo corpo fosse stata osservata.

6. *β-naftilidrazone dell'anisaldeide* $CH_3.O.C_6H_4.CH = N - NH.C_{10}H_7$.

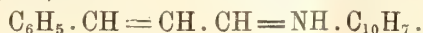
Si prepara col solito metodo; cristallizza dall'alcool in polvere bianca leggerissima; p. f. 176°. S. Rothenfusser, che ha preparata questa sostanza [2], dice che è giallognola e che fonde a 187°; pure, noi crediamo esser certi del nostro dato. La sostanza *è fototropa*; al sole si colora distintamente in due o tre minuti in rosa. Riscaldando, si colora verso i 130°; al buio retrocede in 3 o 4 giorni. Analisi:

	Calcolato	Trovato
N %	10,15	10,24

7. *β-naftilidrazone del cuminolo* $(CH_3)_2.CH.C_6H_4.CH = N.NH.C_{10}H_7$.

Non ci risulta che sia stato preparato. Si separa dall'alcool in fogliette bianche leggerissime; fonde a 184°. *È fototropo*; al sole in due o tre minuti assume una distinta colorazione rosa, che perde, tenuto al buio, in pochi giorni. Per riscaldamento si scolora completamente a 110°-115°. Analisi:

	Calcolato	Trovato
N %	9,72	9,86

8. *β-naftilidrazone dell'aldeide cinnamica*
$C_6H_5.CH = CH.CH = NH.C_{10}H_7$.

Dall'alcool si separa una polvere gialla, leggerissima, all'aspetto assai simile all'α-naftilidrazone della stessa aldeide. P. F. 193° (secondo S. Rothenfusser [3] che ha già preparato la stessa sostanza, p. f. sarebbe 188°). Lo stesso A. notò che si colora alla luce; infatti *è fortemente fototropo*, tanto che in un minuto, al sole, assume un intenso colore cioccolato. Al buio retrocede in circa 30 ore; per riscaldamento si scolora verso i 105°. Analisi:

	Calcolato	Trovato
N %	10.30	10,18

[1] Centralblatt, 1903, II, 427.
[2] Centralblatt, 1907, II, 1513.
[3] Ibidem.

S. Rothenfusser (l. c.) ha inoltre preparato i β-naftilidrazoni del piperonale, della vanillina, del citrale e del carvone. Sembra, da ciò che dice questo A., che gli ultimi tre siano fototropi; tentammo di prepararli, come pure gli analoghi composti del mentone e dell'aldeide *p*-toluica, ma non ottenemmo che masse oleose che non riuscimmo a far cristallizzare.

Tutti i *p*-tolilidrazoni, di cui segue la descrizione, sono stati preparati partendo dal cloridrato dell'idrazina e dalle aldeidi corrispondenti.

9. p-*tolilidrazone della benzaldeide* $C_6H_5\,CH = N - NH\,C_6H_4 . CH_3$.

Venne già preparato da C. Reutt e B. Pawlewski [1]; secondo questi A. cristallizza dall'alcool in granelli e corte fogliette color della sabbia, fonde a 114°, si colora alla luce in rosso con abbassamento del p. f. a 101°. Noi l'abbiamo invece ottenuto dall'alcool in bellissimi aghi sericei, di un giallo chiarissimo; esposto al sole *diventa rosso* in 4 o 5 minuti; retrocede al buio in qualche giorno, per riscaldamento si scolora fra 105° e 110°. Fonde, anche se previamente esposto al sole, nettamente a 125°. Del resto, tale punto di fusione coincide con quello dato da O. Schlenk [2]; questo A. dice che la sostanza si colora all'aria; infatti questo idrazone, come abbiamo noi pure notato, si colora in rosso all'aria; questo fatto sembra dovuto più a processi di ossidazione, favoriti dall'umidità, che all'azione della luce, ed è in ogni caso indipendente dalla fototropia. Analisi:

	Calcolato	Trovato
N %	13,34	13,41

10. p-*tolilidrazone dell'anisaldeide.*

$CH_3O - C_6H_4 - CH = N . NH - C_6H_4 . CH_3$.

Non ci risulta sia stato preparato finora. Dall'alcool si ha in magnifiche scagliette allungate, color giallo limone; p. f. 136°; *non è fototropo.* Analisi:

	Calcolato	Trovato
N %	11,67	11,75

11. p-*tolilidrazone dell'aldeide cinnamica*

$C_6H_5\,CH = CH - CH = N . NH\,C_6H_4CH_3$

Non risulta preparato finora. Dall'alcool si ha in aghi leggerissimi, voluminosi, color giallo canarino. *È fortemente fototropo*; in due minuti al sole assume un intenso colore cioccolato; al buio retrocede in 7 od 8 ore. Per riscaldamento si scolora a 140°-145°. Fonde nettamente a 155°. Analisi:

	Calcolato	Trovato
N %	11,87	11,97

(1) Centralblatt, 1903, II, 1432.

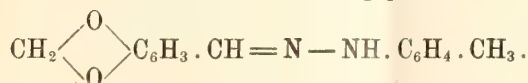
(2) Centralblatt, 1908, II, 689.

12. p-*tolilidrazone del cuminolo* $(CH_3)_2 . CH . C_6H_4 CH = N . NH . C_6H_4 CH_3$.

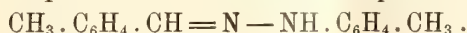
Dall'alcool in aghi leggermente giallognoli, voluminosi; arrossa all'aria per fenomeni di ossidazione. *È fortemente fototropo*; in due minuti, al sole, diventa rosso; al buio retrocede in 10 ore circa. Si scolora per riscaldamento a circa 80°. Fonde a 137°. Analisi:

	Calcolato	Trovato
N °/₀	11,11	11,22

13. p-*tolilidrazone del piperonal*

$$CH_2 \langle {}^{O}_{O} \rangle C_6H_3 . CH = N - NH . C_6H_4 . CH_3 .$$

Dall'alcool in minutissimi aghi bianchi. *È fortemente fototropo*; arrossa intensamente al sole in un minuto o poco più; al buio retrocede in 12 ore; per riscaldamento si scolora a 110°-115°. P. F. 123°; analisi:

	Calcolato	Trovato
N °/₀	11,03	11,09

14. p-*tolilidrazone dell'aldeide* p-*toluica*
$CH_3 . C_6H_4 . CH = N - NH . C_6H_4 . CH_3$.

Dall'alcool in scagliette bianche; un poco alterabile all'aria: diventa giallognolo, con tendenza al rosso. *Non è fototropo.* Fonde a 151°; analisi:

	Calcolato	Trovato
N °/₀	12,50	12,50

15. p-*tolilidrazone della vanillina* $C_6H_3(OH)(OCH_3) CH = N . NH C_6H_4 CH_3$.

Versando nella soluzione acquosa del cloridrato di *p*-tolilidrazina una soluzione alcoolica di vanillina (vol. 2 della 1ª e vol. 1 della 2ª soluzione), tutto si rapprende in una massa butirrosa. Il composto è insolubile in acqua, etere di petrolio; assai solubile in alcool e benzolo. Cristallizza da una miscela di 2 vol. d'acqua e 1 vol. d'alcool, in lunghi aghi sottilissimi, voluminosi, bianchi; p. f. 127°. *Non è fototropo.* Analisi:

	Calcolato	Trovato
N °/₀	10,94	11,16

Tentammo poi di preparare i *p*-tolilidrazoni del mentone, carvone, citrale, ma non li avemmo cristallini neppure operando con quantità esattamente molecolari, e aggiungendo le quantità calcolate di acetato sodico.

Queste esperienze verranno estese ad altre serie di idrazoni, avendo speciale considerazione alle eventuali relazioni fra la costituzione chimica e la fototropia.

Chimica. — *Sopra alcune reazioni della Bz-3-Metil-Pr-3-3-2-trimetilindolenina.* Nota di G. Plancher ed O. Carrasco, presentata dal Socio G. Ciamician.

In continuazione alle nostre ricerche sulle indolenine e sulle metilenindoline e sopra tutto come seguito ad una Nota pubblicata da Plancher nei Rendiconti della Società chimica di Roma [1] abbiamo ripreso queste ricerche che da lungo tempo nostro malgrado avevamo interrotte.

Plancher ha detto in quella Nota i motivi per cui egli ha dato a questi corpi il nome e la costituzione di indolenine; ragioni per cui egli fin da molto tempo ritiene che questa formula si presenti in tautomeria colla formula di metilenindoline come sostiene anche Konschegg [2] ma che quest'ultima non debba ritenersi come esclusiva; di più ha messo in rilievo che egli riteneva che alcune di queste basi possedessero più spiccata la tendenza a presentare questa tautomeria, mentre altre si comportavano nettamente come metilindolenine.

Fu così che credemmo riprendere in esame un campione la Bz-metiltrimetilindolenina preparata da tempo dal dott. Ferrari in questo laboratorio, ma non pubblicata [3].

Questa base dà, secondo Konschegg, un acetilderivato e un benzoilderivato, inoltre con acido nitroso dà un prodotto greggio che possiede le reazioni di una nitrosoammina.

Questi fatti non erano nuovi, erano stati constatati con altre indolenine ed avevano condotto uno di noi, presso a poco alle conclusioni di Konschegg, molti anni or sono. Ma era stato altresì dimostrato che il prodotto dell'azione dell'acido nitroso sulle indolenine era una ossima e non già una nitrosoammina e che in alcuni casi il benzoilderivato anzichè avere la composizione: (BH = Base) $B . COC_6H_3$ aveva quella $BHC_6H_5\,COOH$, pur non essendo un sale, un benzoato; aveva cioè una molecola di acqua in più dei veri benzoilderivati [4], Konschegg riteneva concludente per la formula di amina secondaria, il fatto che nella metilazione di questa base si forma una miscela di ioduro e di iodometilato della base primitiva.

Non allo scopo di escludere la formula metilenindolinica per queste basi, ma per dare il vero valore a quest'ultimo argomento, riservandomi di discuterlo in seguito più dettagliatamente, debbo dire fin d'ora che la prova

(1) R. Soc. Chim. Roma, III, 152.

(2) Monatshefte f. Chemie XXVI, 937; XXVII. 253.

(3) R. Soc. Chim. Rcma, III, 156, vedi nota.

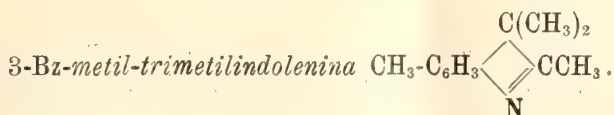
(4) Gazz. Chim. it., XXIX, I, 12.

di Pinner e Franz [1] non sembrami applicabile a questa serie. Può esistere una differenza di comportamento nella metilazione tra una base secondaria ed una terziaria solo nel caso in cui il composto che si forma dalla terziaria è un vero composto quaternario ammonico, altrimenti no. Se infatti si applicasse alla base di Fischer, la trimetilmetilenindolina, che è certamente terziaria, si avrebbe anche da essa la formazione dell'iodidrato della base primitiva, più una miscela della base primitiva e di etil e di isopropilidentrimetilindoline parte libere, parte salificate allo stato di iodidrato.

Riprendendo poi in esame questa base abbiamo potuto dimostrare che essa dà un benzoilderivato analogo a quello della trimetilindolenina, cioè con una molecola d'acqua in più di un benzoilderivato comune.

Inoltre abbiamo potuto dimostrare con tutta una serie di reazioni, che il prodotto dell'azione dell'acido nitroso sulla base predetta è una ossima analoga a quelle delle indolenine già descritte.

Parte sperimentale.

3-Bz-*metil-trimetilindolenina* $CH_3\text{-}C_6H_3\langle\begin{matrix} C(CH_3)_2 \\ N \end{matrix}\rangle CCH_3$.

Gr. 10 di metilisopropilchetone e gr. 13 di *p*-tolilidrazina mescolati, separano acqua riscaldandosi, e la loro reazione si completa rapidamente se portati dopo la reazione spontanea a circa 100°. Il tolilidrazone così formatosi diluito con etere e seccato con solfato di magnesio anidro bolle a 175° e 38 mm.; è di colore leggermente giallo e imbrunisce all'aria.

Condensando questo tolilidrazone con 5 parti di cloruro di zinco anidro a 180° col metodo di Fischer si ha sviluppo di vapori e formazione di una massa bruna resinosa. Trattata la massa con potassa ed estratta con etere si separa un olio dal quale l'acido cloridrico estrae una base che liberata e seccata su potassa fusa in soluzione eterea bolle nel vuoto a 126° e 15 mm. di pressione. Migliore rendimento e quasi quantitativo si ha operando in soluzione alcoolica.

A gr. 70 di cloruro di zinco sciolto in 48 di alcool assoluto si aggiungono 20 gr. di tolilidrazone e si scaldano a bagno maria a ricadere per 36 ore in corrente di idrogeno.

La massa fredda venne diluita con acqua ghiacciata e quindi trattata con potassa in eccesso ed estratta con etere. L'etere venne evaporato e la base ripresa con acido cloridrico al 5 %; liberata di nuovo e seccata su

[1] Ber. d. deutsch. Chem. Gesell. 38, 1539.

potassa, fu distillata due volte nel vuoto a 137° e 30 mm. e 124° a 13 mm.

Appena distillato è un olio incoloro che arrossa all'aria. Il suo picrato $C_{12}H_{15}N . C_6H_3N_3O_7$ si ottiene mescolando le quantità calcolate di acido picrico e di base e cristallizzandolo dall'alcool assoluto, fonde a 197°-198° e si presenta in due forme cristalline; minuti cristalli aghiformi che sotto l'alcool si trasformano a poco a poco in grossi cristalli di aspetto rombico.

Benzoilderivato. — Trattando la base con cloruro di benzoile (5 parti in soluzione di soda al 10 % a poco a poco ed agitando a freddo, si forma una massa vischiosa rossa che estratta con etere e lavata ripetutamente con soluzione di carbonato potassico fino a scomparsa del color rosso e seccata con carbonato di potassa calcinato dà per evaporazione un residuo che per aggiunta di etere di petrolio solidifica. Cristallizzato ripetutamente dall'etere di petrolio si presenta sotto forma di bei prismi incolori assai rifrangenti e brillanti che fondono a 107°.

Calcolato % per $C_{19}H_{21}O_2N$		Trovato %
H	7,12	7.56
C	77,29	77,37

Insieme a questo benzoilderivato, in quantità minima se ne forma un altro il quale si separa dal ligroino in aghi minuti e ricristallizzato si porta a fondere a 158°-160°.

All'analisi ha dato dei valori che si accostano a quelli richiesti per un composto contenente una molecola d'acqua in meno; ma non è ancora perfettamente puro.

Calcolato % per $C_{19}H_{19}ON$		Trovato %
H	6,85	6,89
C	82,31	79,46

Su questo derivato intendo ritornare con maggior copia di materiale.

Azione dell'acido nitroso sulla 3-Bz-*metiltrimetilindolenina.* — Per azione dell'acido nitroso su questa base, sia in soluzione acetica che in soluzione solforica diluita, si ha un prodotto grezzo che dà in modo non ben distinto la reazione di Liebermann delle nitrosoammine. Se però si purifica il prodotto, questo non dà più la reazione suddetta, ma è un isonitrosocomposto.

Due parti di base sciolte in 10 parti di acido acetico glaciale e raffreddate fortemente con ghiaccio, si trattano con una soluzione satura acquosa di nitrito potassico, in eccesso.

L'ossima formatasi si comincia a depositare quasi subito e la precipitazione dopo alquanto tempo si compie diluendo gradualmente con acqua. Il rendimento è quantitativo e il prodotto ottenuto fonde così greggio a 204°-

205°. Ricristallizzato ripetutamente dal benzolo si presenta in cristalli aciculari giallicci e fonde a 214°.

	Calcolato °/₀ per $C_{12}H_{14}ON_2$	Trovato °/₀
H	6,97	7,07
C	71,28	71,07

Acetilderivato dell'ossima. — G. 5 di ossima e gr. 25 di anidride acetica si scaldano a lieve calore fino a che un saggio trattato con soluzione di carbonato sodico non si solidifichi. Per diluizione e aggiunte di carbonato sodico diluito si separa l'acetilderivato solido che ricristallizzato dall'alcool ripetutamente, fonde a 129°-130° e si presenta in prismetti incolori. La sua composizione corrisponde a quella dell'acetilderivato $C_{12}H_{13}ON_2$. $CO\,CH_3$.

	Calcolato °/₀ per $C_{14}H_{16}O_2N_2$	Trovato °/₀
H	6,55	6,92
C	68,85	68,82

Bz-p-*metildimetilindolenin-α-formonitrile.* — Per azione inoltrata dell'anidride acetica sui due prodotti precedenti si forma questo nitrile. Gr. 18 di ossima e gr. 130 di anidride acetica furono fatti bollire a ricadere per 36 ore circa. Fu scomposta a freddo l'anidride acetica con carbonato sodico indi si estrasse il prodotto con etere e lo si distillò al vapor d'acqua. Riestratto con etere, seccato e distillato nel vuoto passò tutto a 144°-145° e 13 mm. Lasciato a sè solidificò in una massa cristallina che venne ricristallizzata dal benzolo Grosse tavole rombiche incolore fondenti a 50°-51°. È solubilissimo nei comuni solventi, ha odore gratissimo e molto sentito.

	Calcolato °/₀ per $C_{12}H_{12}N_2$	Trovato °/₀
H	6,56	6,72
C	78,19	78,52

p-Bz-*metil-ββ-dimetil-α-formamidossima.* — Per provare la natura nitrilica del prodotto ne fu preparata la amidossima corrispondente per azione della idrossilammina. Gr. 2 di nitrile vennero sciolti in circa 100 cc. di acqua alcoolica e si aggiunsero gr. 2 di cloridrato di idrossilammina e gr. 0,5 di carbonato sodico. La soluzione fu tenuta per 24 ore in stufa ad acqua alla temperatura di 50°-70°.

Si separò un prodotto cristallino incoloro che ricristallizzato due volte dall'alcool fuse a 172°-173°.

Ha la composizione dell'amidossima corrispondente:

$$C_{12}H_{12}N_2H_2NOH\,.$$

	Calcolato °/₀ per $C_{12}H_{15}ON_3$	Trovato °/₀
H	6,9	7,06
C	66,36	66,43

Saponificazione del nitrile. — Come è noto questi nitrili si saponificano in modo piuttosto complesso cosicchè per idrolisi eliminano HCN e dànno l'indolinone corrispondente e solo si forma in traccie l'acido carbonico corrispondente. In questo caso la saponificazione procede in modo ancora non ben definito. Si hanno due prodotti di cui uno ha la composizione dell'indolinone corrispondente e l'altro pure della stessa composizione differisce però nei caratteri.

Gr. 9 di nitrile si pongono a ricadere per 12 ore con 50 cc. di potassa alcoolica al 20 %. Il prodotto della reazione saturato con anidride carbonica secca e filtrato, fu distillato in corrente di vapore. Passò dapprima l'alcool e quindi una soluzione incolora molto volatile di gratissimo odore di limonene, che solidificava già nel refrigerante. Questa sostanza cristallizzata dall'etere di petrolio leggiero si separa in aghi minuti fondenti a 81°-82°. Essa si forma in piccole quantità.

Calcolato % per $C_{11}H_{13}ON$		Trovato %
N	8,00	8.24

Nel pallone della distillazione resta un prodotto in quantità preponderante che cristallizza dall'acqua per raffreddamento. Separato per filtrazione, cristallizzato dall'alcool si presenta in grossi prismi incolori quasi inodori fondenti a 146°-147°.

La sua composizione corrisponde a quella dell'indolinone però non dà la nota reazione di Brunner con acido solforico e bicromato solido.

Calcolato % per $C_{11}H_{13}ON$		Trovato %
H	7,43	7,70
C	75,4	75,69
N	8,0	8,41

Lo studio di questa reazione e dei suoi prodotti verrà ripreso con maggiore quantità di sostanza. Le ricerche predette dimostrano che il benzoilderivato di questa base ha gli stessi caratteri di quello corrispondente non metilato nel nucleo benzolico [1] e che il suo prodotto coll'acido nitroso non è una nitrosoammina ma bensì un'ossima.

Dall'esame dei caratteri della base libera si può dire che essa si avvicina più delle altre indolenine ai caratteri delle metilenindoline.

[1] Gazz. Chim. It., XXIX, I, 113.

Chimica. — *L'isomorfismo dei solfati, seleniati e tellurati* [1]. Nota di Giovanni Pellini, presentata dal Socio G. Ciamician.

In una ricerca sull'isomorfismo del selenio e del tellurio da me eseguita fino dal 1906 [2] ho osservato che se due soluzioni, una di tellurato acido di rubidio, l'altra di seleniato acido di rubidio, vengono mescolate per modo che vi sia un forte eccesso di seleniato, si ottengono per evaporazione dei bellissimi cristalli monoclini i quali dimostrano all'analisi di contenere tanto tellurio che selenio. Sono dei cristalli di miscela per quanto la variabilità dei rapporti non venne trovata, in quelle prime esperienze, molto forte. E poichè il tellurato acido di rubidio $RbHTeO_4 + \frac{1}{2}H_2O$ perde facilmente di peso per eliminazione di acqua, quando venga riscaldato a 120°, mentre che il seleniato $RbHSeO_4$ è anidro e non perde di peso a 120°, si deve ritenere che i cristalli misti da me ottenuti appartengono al tipo del seleniato, perchè a 120° non perdono di peso.

Il motivo che mi aveva spinto a tale studio era quello di riscontrare se i seleniati ed i tellurati potessero dare miscela isomorfa tra loro, fatto che fino ad allora era stato negato. Le ricerche che oggi rendo note hanno lo scopo di definire meglio i risultati sopra esposti, ciò che mi è stato possibile mediante la determinazione della solubilità dei cristalli ottenuti a 25° dalle miscele del tellurato e seleniato.

Seleniati e tellurati. — Nella Nota accennata ho fatto osservare come la preparazione del tellurato acido di rubidio che si fa mescolando le soluzioni acquose di acido tellurico con la quantità teorica di carbonato o di idrato di rubidio, non dia luogo alla deposizione di un prodotto unico ben definito; ma se si analizzano i diversi prodotti che si ottengono la loro composizione varia tra la formola del tellurato acido $RbHTeO_4 + \frac{1}{2}H_2O$ e quella del pirotellurato $Rb_2Te_2O_7$. Le soluzioni reagiscono alcaline. Per mescolare perciò in rapporti variabili il seleniato al tellurato io partivo da soluzioni miste di acido tellurico e selenico e poi aggiungevo una soluzione di idrato di rubidio (o carbonato) per modo da formare esattamente i seleniati e tellurati. Le soluzioni vennero evaporate a lieve calore fino alla deposizione di una piccola quantità di cristalli e poscia agitate in termostato alla temperatura costante di 25° per circa venti giorni in modo da stabilire un perfetto equilibrio fra la soluzione ed i cristalli di fondo. Dopo di che

[1] Lavoro eseguito nell'Istituto di chimica generale della R. Università di Padova.
[2] Gazz. chim. italiana, XXXVI, *b*, 465 (1906).

venne prelevato per ogni soluzione un volume noto, ed i cristalli vennero separati dalla soluzione e lavati rapidamente tre o quattro volte con poca acqua per togliergli la soluzione madre. Tanto nei cristalli che nelle soluzioni venne determinato coi metodi noti il tellurio ed il selenio, e dalle loro quantità si risalì a quella del tellurato e seleniato presenti. Se le soluzioni contengono il seleniato in quantità maggiore di una molecola per una di tellurato reagiscono acide e si depositano dei cristalli ben definiti, lucenti, tutti dello stesso sistema cristallino (monoclini); scaldati a 120° in stufa ad aria non perdono di peso, dimostrando così di appartenere al tipo del seleniato: se le soluzioni sono più povere in seleniato reagiscono alcaline e il primo deposito che si ottiene è costituito da una polvere cristallina, opaca, che perde di peso a 120° e che all'analisi dimostra di non contenere selenio; è dunque costituita da solo tellurato.

I dati riportati in questa tabella si riferiscono alle soluzioni depositanti cristalli misti alla temperatura di 25°.

$t = 25°$

Numero delle esperienze	1000 ccm. di soluzione contengono				Molecole °/₀ di seleniato nella soluzione $y = \frac{C_1}{C_1 + C_2}$	Molecole °/₀ di seleniato nei cristalli di fondo x
	grammi		milligrammi molecole			
	$RbHSeO_4$	$RbHTeO_4$	$RbHSeO_4$ C_1	$RbHTeO_4$ C_2		
1	76.46	39.505	332.87	142.05	70.09	51.55
2	95.82	35.300	417.15	126.93	76.67	52.22
3	171.70	22.98	747.5	82.623	90.05	53.95
4	462.80	5.00	2014.8	17.98	99.12	56.33
5	859.30	3.40	3741.0	12.225	99.67	67.46

Solfati e tellurati. — Nessun dato esiste finora nella letteratura scientifica riguardo alla possibilità di isomorfismo tra solfati e tellurati. Tutte le ricerche eseguite sono rimaste infruttuose [1], Poichè le prove eseguite col seleniato acido di rubidio hanno dato buoni risultati io ho tentato anche di eseguire delle ricerche col solfato acido di rubidio con esito positivo, perchè dalle soluzioni di solfato e tellurato si depositano dei cristalli i quali contengono zolfo e tellurio ed appartengono al tipo $MHRO_4$.

Le esperienze vennero eseguite nell'identico modo di quelle sopra riferite. L'analisi venne eseguita riducendo con acido cloridrico il tellurato a tellurito, poi precipitando il tellurio col cloridrato d'idrazina, e determinando l'acido solforico nel liquido filtrato mediante cloruro di bario. Anche qui si osserva il fatto che le soluzioni miste le quali contengono meno di una

[1] Vedi le mie Note nella Gazz. chim. italiana. XXXVI, *b*, 457 e 465.

molecola di solfato per una di tellurato depositano esclusivamente il tellurato, mentre quelle più ricche in solfato dànno un deposito di bellissimi cristalli appartenenti tutti alla stessa forma cristallina e che riscaldati a 120° non perdono di peso. Il fatto è posto in evidenza dalla prima esperienza della tabella qui riportata. I cristalli deposti sono una miscela evidente di tellurato acido di rubidio e di altri cristalli contenenti tellurato e solfato: la soluzione da cui si depositarono contiene 51.41 mol. °/₀ di solfato.

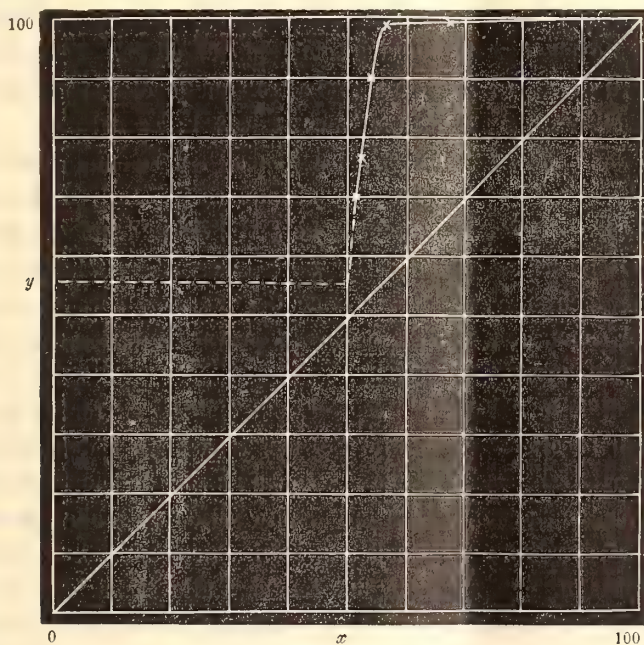



Fig. 1.

$t = 25°$

Numero delle esperienze	1000 ccm. di soluzione contengono				Molecole °/₀ di solfato nella soluzione $y = \frac{C_1}{C_1 + C_2}$	Molecole °/₀ di solfato nei cristalli di fondo x
	grammi		milligrammi molecole			
	$RbHSO_4$	$RbHTeO_4$	$RbHSO_4$ C_1	$RbHTeO_4$ C_2		
1	26.675	38.403	146.1	138.1	51.41	47.91
2	32.117	31.58	175.92	113.55	60.77	50.33
3	42.917	26.764	235.07	96.24	70 95	50.74
4	59.074	20.182	323.57	72.57	81.68	50.99
5	498.25	0.02887	2729.1	0.1063	99.99	52.52

I risultati che si possono dedurre da queste esperienze sono:

1°. Il seleniato ed il tellurato acido di rubidio formano indubbiamente cristalli misti appartenenti al tipo del seleniato. La miscibilità allo

stato solido riscontrata sperimentalmente varia da 51.55 a 67.46 molecole per 100 di miscela. Con soluzioui più ricche in seleniato di quella riferita al n. 5 si potranno ottenere cristalli a concentrazione maggiore di seleniato fino ad arrivare al seleniato puro. D'altra parte esiste un limite alla concentrazione in tellurato dei cristalli misti, perchè tutte le soluzioni contenenti all'incirca una quantità di tellurato maggiore di 50 molecole per cento, non depositano cristalli misti, ma sì bene il puro tellurato. L'isoterma di solubilità ha dunque la forma corrispondente al tipo 5° di Bakuis Roozeboom [1]; soltanto che è possibile un solo ramo di curva, quello corrispondente ai cristalli del tipo del seleniato: l'altro, quello corrispondente ai cristalli del tipo tellurato coincide praticamente con l'asse delle *y*.

Non sono note finora misure cristallografiche sul seleniato acido di rubidio e sul tellurato per poter fare il confronto coi cristalli di miscela: nè ritengo sia facile poterle compiere perchè i sali puri hanno cristalli non molto netti. L'isoterma di solubilità ha tutte le caratteristiche dei sali isodimorfi. La prova chimica dell'isomorfismo dei seleniati e tellurati si può dunque ritenere come stabilita. Certo che la prova cristallografica avrebbe in questo caso una grande importanza.

2°. Più difficile risulta la interpretazione dei dati riferentisi alle prove di miscibilità dei solfati e tellurati. Se non esistessero i dati della esperienza n. 5 io riterrei senz'altro che si ottenga un sale doppio $RbHTeO_4 + RbHSO_4$, perchè la miscibilità allo stato solido potrebbe ritenersi costante, potendosi attribuire la piccola variabilità dei rapporti ad errori analitici. L'esperienza n. 5 però denota una tendenza alla formazione di cristalli misti, benchè si possa osservare che per raggiungere tale risultato occorra impiegare una soluzione contenente una quantità grandissima di solfato in confronto al tellurato: così pure una piccola prova di formazione di cristalli misti risiede nel fatto che crescendo progressivamente il contenuto in solfato nella soluzione, cresce lievemente, ma regolarmente, anche la percentuale nei cristalli: un errore analitico avrebbe probabilmente dato luogo a delle oscillazioni nei risultati.

Faccio inoltre osservare come la tendenza a dare miscela isomorfa diminuisca nelle serie omologhe del sistema periodico con l'aumentare delle differenze nei pesi atomici della serie considerata, come sarebbe appunto qui il caso degli elementi S, Se, Te.

Non esistono misure cristallografiche sul solfato acido di rubidio, quindi anche in questo caso manca la prova cristallografica. Nemmeno la prova chimica si può ritenere sufficientemente raggiunta: tuttavia è già notevole il fatto finora mai constatato della possibilità che solfato acido e tellurato acido di rubidio possano depositarsi in cristalli unici da soluzioni di miscela.

[1] Zeit. phys. Chemie, *8*, 526 (1891).

Chimica vegetale — *Nuove ricerche sulla funzione fisiologica dell'acido cianidrico nel Sorghum vulgare* [1]. Nota di C. Ravenna e M. Zamorani, presentata dal Socio G. Ciamician.

In una Nota precedente sono state descritte da uno di noi [2] alcune esperienze eseguite allo scopo di studiare il significato dell'acido cianidrico nel *Sorghum vulgare*. La ricerca fu condotta allora esclusivamente sulle foglie staccate dalle piante e si può così brevemente riassumere: quando le foglie venivano immerse colle guaine in una soluzione nutritiva contenente un idrato di carbonio (glucosio o saccarosio) e si tenevano per un certo periodo di tempo al buio, si notava che il loro contenuto in acido cianidrico era superiore a quello delle foglie poste in condizioni simili, ma senza idrato di carbonio. Altrettanto avveniva immergendole in soluzioni relativamente concentrate di nitrati. Aumenti notevoli, dalla quantità iniziale, si ottennero nelle foglie raccolte la sera in confronto di quelle raccolte al mattino. Invece, ponendo le foglie in condizioni di esclusione di carboidrati, sia facendole vivere in soluzione nutritiva al buio, sia in ambiente privo di anidride carbonica, alla luce, si osservarono forti diminuzioni. Altrettanto successe per le foglie private dell'alimento azotato (nitrati). Questi risultati ci portarono alla conclusione che l'acido cianidrico nel *Sorghum vulgare* prendesse origine direttamente dagli idrati di carbonio e dai nitrati e che, riguardo alla funzione fisiologica, potesse essere, anche in questo caso, applicabile l'ipotesi emessa da M. Treub in seguito a ricerche sperimentali [3] e cioè che l'acido cianidrico rappresenti il primo prodotto organico che si origina nella sintesi delle sostanze proteiche.

Allo scopo di portare qualche altro fatto in appoggio a quanto era stato osservato, abbiamo ripreso, fin dall'anno scorso, lo studio dell'argomento, il cui risultato è una ulteriore conferma delle precedenti supposizioni.

Poichè, secondo le attuali vedute, i corpi amidati sono i termini di passaggio nella formazione delle sostanze proteiche, noi pensammo che l'elaborazione dell'azoto nelle piante potesse avvenire secondo il seguente schema:

Nitrati
↓
Acido cianidrico
↓
Corpi amidati
↓
Sostanze proteiche

(1) Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica agraria della R. Università di Bologna.
(2) C. Ravenna e A. Peli, Gazzetta chimica italiana, 37, 2, 586 (1907).
(3) Annales du Jardin botanique de Buitenzorg, vol. 13, pag. 1 (1896); ibid. (vol. 19), 2ª serie, vol. 4°, pag. 86 (1904); ibid., vol. 6°, pag. 79 (1907).

Se così fosse realmente, fornendo come alimento azotato esclusivamente un amide o un acido amidato ai vegetali in cui l'acido cianidrico rappresenta un materiale di sintesi, questi dovrebbero costituire le sostanze proteiche senza il passaggio attraverso ai termini precedenti; si giungerebbe perciò ad ottenere piante naturalmente cianogetiche, sprovviste del principio in questione.

Di questa supposizione abbiamo cercato di dare la dimostrazione sperimentale nutrendo alcune piante di sorgo coll'asparagina. Fu prescelta tale sostanza perchè è grandemente diffusa nelle piante e perchè si attribuisce ad essa un ufficio preponderante nel metabolismo delle sostanze proteiche.

Una delle difficoltà nel fare assorbire alle piante l'asparagina, è data dalla grande rapidità colla quale essa subisce la fermentazione ammoniacale. Era quindi necessario che il mezzo di coltura fosse sterilizzato. A tale scopo facemmo un primo tentativo, servendoci di una disposizione di apparecchio che aveva già dato buoni risultati ad uno di noi [1]. I recipienti adoperati sono palloni della capacità di un litro, muniti di una tubulatura laterale come nei palloni Pasteur-Hansen. Il collo, lungo tredici centimetri e largo tre, porta, a tre centimetri dalla base una strozzatura, sulla quale viene posto un tampone di cotone; un altro tampone chiude l'estremità superiore del collo. Il pallone, per mezzo della tubulatura laterale congiunta ad un tubo di gomma che può chiudersi con tappo, viene riempito per metà colla soluzione nutritiva e si sterilizza in autoclave; quindi, per mezzo di un altro pallone preparato nello stesso modo e congiunto al primo per le tubulature laterali, si aggiunge tanta soluzione fino a bagnare il tampone inferiore. I semi si sterilizzavano tenendoli immersi per un quarto d'ora in una soluzione di sublimato all'uno per cento contenente altrettanto acido cloridrico; poi si lavavano ripetutamente con acqua distillata sterilizzata. Essi venivano posti poi, con ogni precauzione asettica, sul tampone inferiore del pallone; un seme per ogni pallone. Iniziata la germinazione, la radichetta perforava il tampone inferiore e andava a pescare nel liquido sterilizzato, mentre la piumetta si apriva generalmente la via tra il cotone superiore e la parete interna del collo.

La soluzione nutritiva adoperata per queste esperienze aveva la seguente composizione per litro:

Asparagina	gr.	1,00
Solfato di sodio	"	0,30
Fosfato acido di potassio . .	"	1,00
Solfato di magnesio . . .	"	0,20
Solfato ferroso	"	0,10
Cloruro di manganese. . .	"	0,10
Carbonato di calcio . . .	"	2,00
Cloruro di zinco	}	traccie.
Silicato di potassio. . .	}	traccie.

[1] G. Ciamician, e C. Ravenna, *Sul contegno di alcune sostanze organiche nei vegetali* (Memoria I). Memorie della R. Accademia delle Scienze dell'Istituto di Bologna, serie 6ª, tomo 5°, pagg. 31 e 41 (1907-08).

L'esperienza si fece da principio con due soli palloni. Essa però diede risultati negativi perchè, pur non essendovi nel liquido traccie di fermentazione ammoniacale, dopo la germinazione, che avveniva in modo regolare, le giovani piantine morivano.

Si ripetè la prova con altri otto palloni, ma l'esito non fu dissimile dal precedente. Sembrava quindi che l'asparagina, pur non danneggiando in alcun modo la germinazione dei semi, non potesse servire come alimento azotato o, per lo meno, che non venisse assorbita per la via delle radici.

Tuttavia pensammo di ripetere l'esperienza partendo però, invece che dai semi, da piantine già sviluppate coltivate in terra. Quelle adoperate, raggiungevano l'altezza di dieci centimetri; esse venivano, appena tolte dal terreno, dopo aver loro recise le radici, poste in vasi contenenti acqua, affinchè organizzassero un nuovo sistema radicale in relazione coll'ambiente diverso. Dopo tre o quattro giorni, quando numerose e robuste radici si erano formate, le piantine venivano collocate in appositi recipienti per colture in soluzione acquosa, contenenti il liquido nutritivo della composizione data precedentemente. Per impedire la fermentazione dell'asparagina, siamo ricorsi, in questo caso, agli antisettici. Dopo una lunga serie di prove, adoperando acido salicilico, toluolo, solfato di rame, cloruro mercurico a diverse concentrazioni, abbiamo ottenuto i migliori risultati usando quest'ultimo antisettico alla dose dell'uno per cinquemila. La fermentazione ammoniacale, in tal modo, non si iniziava che dopo due giorni.

Le piante venivano dunque poste, dopo che avevano cacciate le nuove radici, nel liquido contenente la dose accennata di cloruro mercurico. Le soluzioni si rinnovavano ogni due giorni, non senza esserci assicurati, col reattivo di Nessler dell'assenza di ogni traccia di ammoniaca. Contemporaneamente altre piante, che avevano l'ufficio di testimoni, erano state poste, seguendo lo stesso metodo, in soluzione nutritiva della seguente composizione per litro:

$NaNO_3$	gr.	1,00
KH_2PO_4	»	1,00
$(NH_4)_2SO_4$	»	0,25
$MgSO_4$	»	0,20
$FeSO_4$	»	0,10
$MnCl_3$	»	0,10
$CaCO_3$	»	2,00
$ZnCl_2$	}	traccie
K_4SiO_4	}	traccie

Pure a questa fu aggiunto uno per cinquemila di sublimato per mettere i testimonî in condizioni, all'infuori della forma dell'alimento azotato, uguali e quelle delle piante in esame.

Ma neppure con questo secondo metodo si potè raggiungere l'intento desiderato. Dopo breve periodo, infatti (circa dieci giorni), le piante alle quali era somministrata l'asparagina, cominciarono ad ingiallire. Poichè i testimonî continuavano invece a vivere senza dar segno di sofferenza, ci sembrò che fosse avvalorata la supposizione fatta dianzi che il sorgo non potesse assorbire l'asparagina per le radici.

Falliti adunque i tentativi descritti, siamo ricorsi ad un metodo che fu già largamente usato e con successo, in altre ricerche [1]; quello della inoculazione diretta della sostanza nel fusto.

Le piante venivano, a tal fine, tolte dal terreno e, tagliate le radici, messe in condizioni, mediante l'immersione del colletto nell'acqua, di organizzare rapidamente il nuovo sistema radicale e di esaurire, nello stesso tempo, buona parte dei nitrati immagazzinati; quindi si ponevano in una soluzione nutritiva priva di qualsiasi sostanza azotata contenente per litro:

$NaSO_4$	gr.	0,30
KH_2PO_4	"	1,00
$MgSO_4$	"	0,20
$FeSO_4$	"	0,10
$MnCl_3$	"	0,10
$CaCO_3$	"	2,00
$ZuCl^2$	}	traccie.
K_4SiO_4	}	

Ad alcune piante immerse in detta soluzione, veniva inoculata l'asparagina. A tal uopo, si praticava nel fusto una ferita longitudinale, immediatamente sopra il colletto; in essa veniva introdotta la sostanza da sperimentare finemente polverizzata; quindi si legava il fusto in corrispondenza alla ferita e si chiudeva con paraffina. Si fecero due inoculazioni per ogni pianta, la seconda a distanza di quindici giorni dalla prima, nella quantità di circa mezzo grammo per volta e per pianta. Gli individui inoculati continuarono a svilupparsi normalmente, non accennando alla minima sofferenza. Le analisi si fecero alla distanza di trenta, trentacinque o quaranta giorni dopo che erano state tolte dal terreno, mentre lo sviluppo rigoglioso ci lasciava supporre che le piante avrebbero compiuto regolarmente il ciclo vegetativo.

Era nostro desiderio, perchè i risultati fossero il più possibilmente confrontabili, di fornire anche ai testimoni l'azoto per inoculazione, ma sotto forma di nitrato sodico. I tentativi fatti a tal fine, però, fallirono perchè i soggetti inoculati col nitrato mostrarono subito di soffrire e si seccarono in pochi giorni. Abbiamo perciò dovuto scegliere, per il confronto, delle piante della stessa età e grandezza di quelle sperimentate per l'asparagina alcune

[1] G. Ciamician e C. Ravenna, loc. cit.; ibid. (Memoria II), serie 6ª, tomo 6°, pag. 109 (1908-09).

delle quali si ponevano, come quelle, in soluzione nutritiva, ma completa; altre venivano tolte direttamente dal terreno.

Per l'analisi, le piante venivano triturate e poste a macerare per ventiquattro ore a temperatura ambiente con circa ugual peso di acqua; il tutto si distillava quindi in corrente di vapore e si raccoglievano, su latte di magnesia, 250 cc. di liquido che si titolavano con nitrato d'argento decinormale, in presenza di alcune goccie di cromato di potassio.

I risultati ottenuti dall'analisi furono i seguenti:

Numero d'ordine	Piante con asparagina				Piante testimoni		
	Durata della esperienza in giorni	Peso in grammi	$AgNO_3 \frac{N}{10}$ c. c.	HCN per cento	Peso in grammi	$AgNO_3 \frac{N}{10}$ c. c.	HCN per cento
1	30	124	6,5	0,0141	90	7,6	0,0228
2	30	180	9,4	0,0141	143	9,1	0,0172
3	35	129	5,5	0,0115	139	15,1	0,0293
4	35	220	7,3	0,0089	202	14,5	0,0194
5	35	138	4,7	0,0092	159	16,1	0,0273
6	35	184	6,8	0,0100	181	12,2	0,0182
7	40	72	2,0	0,0075			

La pianta della prova 7, per causa traumatica si seccò nella parte superiore e cacciò due nuovi getti. Non fu quindi possibile avere il testimone.

Dalle analisi esposte, appare dunque che nelle piante di sorgo a cui fu somministrata l'asparagina come alimento azotato, l'acido cianidrico ha subìto una forte diminuzione. Riteniamo che la sostanza inoculata sia stata utilizzata dalle piante perchè non ci sembra verosimile che abbiano potuto vivere per tanto tempo e con uno sviluppo realmente rigoglioso, a sole spese delle proprie riserve in nitrati.

Sembrerebbe perciò non priva di fondamento la supposizione fatta, che dai nitrati si giunga alle sostanze proteiche per gli stadî intermedî, prima dell'acido cianidrico, poi delle sostanze amidate. Si avrebbe quindi una nuova prova che l'acido cianidrico rappresenti realmente il primo composto organico che si origina nella sintesi delle sostanze azotate.

A conferma dei risultati ottenuti insisteremo però su tali ricerche mediante esperienze su più larga scala e non sembra impossibile che si possa giungere ad ottenere del tutto prive o quasi di acido cianidrico, piante normalmente cianogenetiche.

Chimica-fisica. — *Ricerche chimico-fisiche sulla lente cristallina* (1). Nota del dott. G. Quagliariello, presentata dal Corrispondente F. Bottazzi.

X. — Influenza dell'acido cloridrico e della soda caustica sulla velocità di coagulazione della lente cristallina.

I.

Compiendosi in questo laboratorio ricerche sulla imbibizione e sulle alterazioni della trasparenza della lente cristallina in soluzioni variamente concentrate di acidi e di alcali, per consiglio del prof. Bottazzi ho studiato l'influenza che queste sostanze esercitano sulla coagulazione termica della lente, sembrando ciò importante dal punto di vista della chimica generale dei colloidi organizzati.

Varie ricerche, infatti, sono state eseguite in questi ultimi tempi sulla influenza che diversi elettroliti esercitano sul processo di coagulazione dei colloidi in soluzione, sia anorganici che organici; ma l'estensione di questo genere d'indagini ai colloidi organizzati è appena all'inizio.

La lente cristallina, si presta benissimo a tali ricerche, sia per la sua conformazione anatomica, sia perchè si può prendere il suo opacamento come indice della coagulazione delle proteine che la costituiscono. E rimandando, senz'altro, per tutto ciò che si riferisce alla costituzione chimica e chimico-fisica della lente, agli studî di Bottazzi e di Scalinci (2), espongo brevemente i risultati dei miei esperimenti.

Per fare ricerche precise e comparabili fra loro, due erano le vie che potevo scegliere: o cercare la temperatura alla quale la coagulazione avviene in un determinato tempo, oppure operare a temperatura costante, e tener conto, anzichè della temperatura a cui si forma il coagulo, del tempo necessario perchè a quella data temperatura costante il coagulo si formi.

Preferii questa seconda via, perchè più facile a realizzare in pratica, e scelsi la temperatura di 65° C., come quella alla quale il cristallino normale impiega, per coagulare, un tempo tale (circa 30′), che permette di apprezzare anche mediocri variazioni, senza aumento o diminuzione eccessiva della durata d'osservazione.

II.

Il metodo seguìto negli esperimenti è il seguente:

S'introduce la soluzione con cui si vuole sperimentare in un grosso tubo da saggio, il cui fondo è diviso in due sezioni eguali da una lastrina di vetro alta due centimetri, e che vien chiuso superiormente con un tappo di caoutchouc, per il quale passa un termometro, il cui bulbo pesca nella soluzione.

Questo tubo, fissato ad un sostegno mediante una morsa, viene immerso per tre quarti della sua altezza in un grande bicchiere di vetro di Jena, pieno d'acqua, che viene

(1) Lavoro eseguito nel Laboratorio di Fisiologia sperimentale della R. Università di Napoli.

(2) Questi Rendiconti, vol. XVII, serie 5ª, pag. 305, 4 ottobre 1908.

riscaldata con una lampada Bunsen. Nello stesso bichiere sono immersi un termoregolatore a toluolo tipo Ostwald, che mantiene costante la temperatura del bagno per tutta la durata dell'osservazione, e un agitatore ad elica mosso da un motorino elettrico che mantiene egualmente distribuito il calore nella massa dell'acqua. Si attende che la soluzione raggiunga la temperatura prescelta; si prepara la lente cristallina, liberandola per quanto è possibile dai brandelli della zonula che ad essa restano aderenti, ponendo la massima cura a non ledere la capsula; si apre rapidamente il tubo, vi si lascia cadere la lente, e si richiude di nuovo.

La lente cade al fondo del tubo, e propriamente in uno dei due settori (l'anteriore) in cui esso è diviso, settore che, per essere abbastanza stretto (circa 8 mm.), non le permette altra posizione se non la verticale; sicchè essa viene a poggiare coll'equatore sul fondo del tubo, mentre una delle sue facce, e propriamente l'anteriore, è rivolta verso l'osservatore, e l'altra, la posteriore, è rivolta verso la lastrina di vetro. L'immersione della lente nel liquido rappresenta l'inizio dell'esperimento. Occorreva però adottare un criterio per stabilire il momento dell'avvenuta completa coagulazione.

Pensai da principio di tener conto della prima comparsa d'una opalescenza, ma dovetti abbandonare questo criterio, sia perchè molto fallace, sia perchè io adoperai qualche volta soluzioni che per sè sole erano capaci di opacare lievemente il cristallino. E allora deliberai di scegliere come segno della completa coagulazione la completa opacità del cristallino. Solo quando esso si mostrava come una massa uniforme bianca, che osservata sotto qualsiasi angolo visuale (le osservazioni venivano fatte innanzi a una finestra) non lasciava passare affatto la luce, l'esperienza si riteneva finita.

Non credo con ciò di aver eliminato ogni errore d'apprezzamento, errore del resto inevitabile dal momento che è inevitabile nel mio caso un apprezzamento soggettivo del fenomeno, ma solo d'avere questo errore ridotto al minimo possibile.

Adoperai sempre lenti cristalline di occhi di pecore ammazzate nella stessa giornata: l'intervallo fra la morte dell'animale e l'osservazione variò da un minimo di due a un massimo di sei ore, variazione questa che, se pure influisce sul fenomeno in esame, influisce certamente assai poco.

III.

A) *Esperimenti con soluzioni di* NaCl.

Ho fatto varî esperimenti sulla velocità di coagulazione della lente immersa in 10 cmc. di soluzione di NaCl 0,154 *n* (= 0,9 °/₀); ma, come si vede dall'annessa tabella (tabella I), mai, o quasi mai, trovai valori eguali fra loro, perchè quasi mai mi fu dato di sperimentare su due lenti dello stesso peso. Cosicchè, anche di questo altro fattore, di massima importanza, ho dovuto poi tener conto, nell'apprezzamento dei risultati. Che la velocità di coagulazione di un blocco di sostanza proteica, come può essere considerata la lente, varii col variare della sua massa, era prevedibile, ed è naturale; ma esiste un rapporto fra la velocità di coagulazione e la massa della lente, e di che natura esso è?

Un semplice sguardo alla tabella mostra subito come, con l'aumentare del peso della lente, diminuisca la velocità di coagulazione, ma un rapporto fra queste due quantità non esiste. Se si calcola, in base al primo esperimento, il tempo necessario perchè un milligrammo di lente coaguli, negli

esperimenti successivi si trova che questo tempo, coll'aumentare del peso della lente, va mano mano diminuendo. In altre parole, coll'aumentare del peso della lente, aumenta pure il tempo necessario perchè essa coaguli, ma il tempo aumenta proporzionalmente meno del peso, cosicchè il rapporto fra questi due valori va mano mano crescendo. Escluso questo rapporto diretto fra peso della lente e velocità di coagulazione, pensai che un rapporto potesse sussistere, anzichè col peso, colla supreficie della lente, e il calcolo ha pienamente giustificato la mia induzione.

TABELLA I.

VELOCITÀ DI COAGULAZIONE DELLA LENTE CRISTALLINA IMMERSA IN SOLUZIONE 0,9 % DI NaCl ALLA TEMPERATURA DI 65° C.

P Peso della lente in grammi	t Tempo necessario per la coagulazione in minuti primi
0,5208	35′
0,7130	42′
0,7143	43′
0,7400	44′
0,7692	45′

Il rapporto fra la superficie della lente [1] e il tempo che essa impiega a coagulare, considerato per la stessa soluzione, può ritenersi una costante.

Nella tabella II, sono riuniti i valori di questa costante, che chiamerò V per la soluzione 0,154 n di cloruro di sodio.

[1] Espongo qui il calcolo che mi ha servito per conoscere la superficie della lente. Essendo: P = peso della lente, p = peso specifico, V = volume, S = superficie, r = raggio della lente considerata come una sfera, si ha:

$$V = \frac{P}{p} = \frac{4}{3}\pi r^3 = 4\pi r^2 \cdot \frac{r}{3} = S\frac{r}{3}$$

$$S = \frac{P}{p}\cdot\frac{3}{r}\text{; e poichè è } r = \sqrt[3]{\frac{P}{p}\cdot\frac{3}{4\pi}}\text{, si ha}$$

$$S = \frac{P}{p}\cdot\frac{3}{\sqrt[3]{\frac{P}{p}\cdot\frac{3}{4\pi}}} = \frac{3P}{\sqrt[3]{p^2 P\cdot\frac{3}{4\pi}}} = K\cdot\frac{P}{\sqrt[3]{p}} = K\sqrt[3]{P^2}\,,$$

dove K rappresenta un valore costante e cioè $\frac{3}{\sqrt[3]{p^2\cdot\frac{3}{4\pi}}}$ che abbiamo trascurato. S'intende perciò che i valori di S non esprimono esattamente la superficie assoluta, bensì valori ad essa proporzionali; ma per la valutazione teorica dei fenomeni osservati, questi valori sono più che sufficienti.

TABELLA II.

Velocità di coagulazione della lente cristallina in soluzione di NaCl.

P Peso della lente	S Superficie della lente	t Tempo necessario alla coagulazione	$\frac{S}{t}$ Rapporto fra la superficie e il tempo	V Valore medio del rapporto $\frac{S}{t}$ o velocità di coagulazione
0,5208	0,6532	35′	0,0186	
0,7133	0,7982	42′	0,0190	
0,7143	0,7989	43′	0,0185	0,0186
0,7403	0,8181	44′	0,0185	
0,7693	0,8375	45′	0,0186	

Nel calcolo, ho considerata la lente cristallina come una sfera, il che è certamente inesatto, e ho ritenuto il peso specifico eguale per tutte le lenti, il che è per lo meno arbitrario, e ciò forse contribuisce in parte a dare quelle piccole variazioni che si notano nei valori di V. Ma se si pensa all'errore inevitabile dello apprezzamento soggettivo della coagulazione, per cui dovetti assolutamente rinunziare a valutare ogni frazione di minuto primo, si comprende benissimo come sarebbe stato inutile sofisticare sul dividendo, non potendo essere egualmente preciso nell'indicare il divisore. Questo però mi sembra di poter assolutamente affermare che, *coeteris paribus, la velocità di coagulazione è una funzione della superficie*, e ciò ha anche la sua importanza nel nostro caso e in casi analoghi, quando cioè si studia la velocità di coagulazione non su liquidi, ma su organi di cui non si può a piacere regolare il peso e la forma, perchè rende paragonabili fra di loro osservazioni che altrimenti resterebbero isolate, Inoltre questo rapporto costante tra la superficie della lente e il tempo che essa impiega a coagulare, non rappresenta altro che la estensione di superficie (ci si passi l'espressione) che coagula nell'unità di tempo (m'): perciò lo si può considerare come la vera espressione della velocità di coagulazione, a quel modo stesso che assumiamo lo spazio percorso da un mobile nell'unità di tempo essere la velocità del medesimo.

B) *Esperimenti con soluzioni di* NaOH.

In questi esperimenti la lente venne sempre immersa in 9 cmc. di soluzione 0,9 °/₀ di NaCl, a cui si aggiungeva un cmc. di soluzione di NaOH

variamente concentrata, e propriamente da un massimo di soluzione 1 *n*, a un minimo di soluzione 0,01 *n*, cosicchè la concentrazione reale della NaOH varia da 0,1 a 0,001 *n*.

Anche qui il peso della lente variò, in limiti anche più ampî che negli esperimenti fatti col solo NaCl.

Per la soluzione 0,001 *n*, per esempio, i pesi variarono da gr. 0,3743 a gr. 0,7703 (più del doppio cioè), e i rispettivi tempi di coagulazione andarono da 27′ a 42′: il rapporto fra le superficie delle lenti e il tempo, dà una costanza veramente sorprendente quando si pensi che l'errore è inferiore all'1 %. Esaminando nella tabella III i valori di V (oppure quelli di *t*, che è perfettamente lo stesso, purchè si badi di confrontare questo valore solo per quelle lenti che hanno un peso uguale, o quasi), si vede che *essi vanno diminuendo man mano che la concentrazione della soda cresce, il che vuol dire che la velocità di coagulazione diminuisce.*

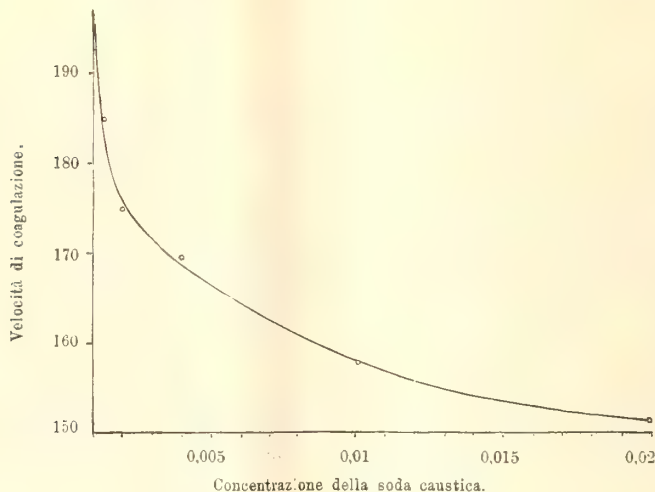



Fig. 1.

A rendere più chiaro il modo di comportarsi della soda, ho messo in grafica (fig. 1) i valori esprimenti la velocità di coagulazione nelle varie concentrazioni, escludendo solo per comodità di rappresentazione (da questa, come dalle successive grafiche), i valori della velocità alla concentrazione 0,05 e 0,1 *n*, i quali del resto non sposterebbero per nulla l'andamento generale del fenomeno. Sull'asse delle ascisse sono segnate le concentrazioni della soda, su quello delle ordinate le velocità di coagulazione.

TABELLA III.

INFLUENZA DELLA SODA CAUSTICA SULLA VELOCITÀ DI COAGULAZIONE DELLA LENTE CRISTALLINA.

NaHO Concentrazione della soda nel liq.	P Peso della lente	S Superficie della lente	t Tempo necessario per la coagul.	$\frac{S}{t}$ Rapporto fra la superficie e il tempo	V Valore medio del rapporto $\frac{S}{t}$ velocità di coagulazione
$\frac{N}{1000}$	0,3743	0,5192	27′	0,0192	0,0196
	0,4923	0,6233	33′	0,0189	
	0,5723	0,6892	35′	0,0197	
	0,7123	0,7956	40′	0,0199	
	0,7463	0,8226	42′	0,0197	
	0,7703	0,8403	42′	0,0200	
$\frac{N}{750}$	0,6933	0,7830	42′	0,0186	0,0186
$\frac{N}{500}$	0,6803	0,7739	44′	0,0175	0,0175
$\frac{N}{250}$	0,7123	0,7975	47′	0,0169	0,0169
$\frac{N}{100}$	0,6503	0,7504	50′	0,0150	0,0158
	0,7473	0,8233	51′	0,0161	
	0,7807	0,8500	52′	0,0163	
$\frac{N}{50}$	0,7570	0,8307	55′	0,0151	0,0151
$\frac{N}{20}$	0,7823	0,8487	57′	0,0148	0,0148
$\frac{N}{10}$	0,3883	0,5320	40′	0,0134	0,0134
	0,6953	0,7847	60′	0,0134	
	0,7173	0,8011	61′	0,0134	

L'andamento della curva, che riunisce i valori della velocità alle varie concentrazioni, mostra come la velocità diminuisce non proporzionatamente all'aumento di concentrazione dell'alcali, ma sempre meno; cosicchè, mentre per una concentrazione doppia della minima la velocità cade da 196 a 175, per una concentrazione doppia di quella non cade che da 175 a 169.

La curva però tende a formare con l'asse delle ascisse un angolo sempre più piccolo: essa rassomiglia cioè ad una curva logaritmica, il che starebbe appunto a dimostrare che velocità di coagulazione e concentrazione dell'alcali sono l'una funzione dell'altra; ma non sono inversamente proporzionali, perchè mentre l'una diminuisce come una progressione aritmetica, l'altra

cresce come una progressione geometrica. Cosicchè bisogna ammettere che aumentando sempre la concentrazione della soda, si debba giungere ad un punto in cui la velocità di coagulazione sia praticamente insuscettibile di ulteriore diminuzione, se pure, a tale concentrazione dell'alcali, la velocità di coagulazione non sia già così piccola da potersi riguardare la lente stessa come praticamente incoagulabile. Ma a queste concentrazioni alte di soda (e ciò sia detto anche per l'acido cloridrico) con la lente non è possibile sperimentare, perchè già la soluzione 0,1 n è sufficiente a produrre la rottura della capsula e un inizio di disfacimento della sostanza stessa della lente. E qui mi sembra opportuno far notare un fatto singolare.

L'imbibizione della lente negli alcali e negli acidi non aumenta e non diminuisce col diminuire e aumentare della pressione osmotica della soluzione in cui essa è immersa.

Difatti, negli esperimenti con gli acidi e con gli alcali, la concentrazione totale della soluzione variò da un minimo di 0,139 (aggiunta di 1 cm^3 di sol. 0,01 n di acido o di alcali) a un massimo di 0,238 n (aggiunta di 1 cm^3 di sol., 1 n): ebbene l'imbibizione fu massima nella soluzione 0,238 n, soluzione certamente ipertonica rispetto alla lente, minima nella soluzione 0,148, raggiunse un valore intermedio nella soluzione 0,139 n. Ciò risulta chiaramente dai valori qui sotto riportati e che rappresentano la media dello aumento percentuale di peso della lente sùbito dopo la coagulazione in soluzione di NaCl e in soluzione 0,1, 0,01 e 0,001 n di alcali e di acido.

AUMENTO IN PESO DELLA LENTE.

In soluzione di NaCl 0,154n	In soluzione di NaHO		In soluzione di HCl	
—	0,1n =	rottura della capsula	0,1n	0,12 %
0,032 %	0,01n =	0,033 %	0,01n	0,035 %
—	0,001n =	0,041 %	0,001n	0,033 %

Non riporto qui i valori dell'aumento di peso nelle altre concentrazioni, perchè ciò non entra nello scopo del mio lavoro [1]; ho però voluto accennare al fatto, solo perchè esso valga a giustificarmi dall'accusa che mi potrebbe essere fatta, di avere cioè introdotta un'altra variante nei miei esperimenti, quella cioè della concentrazione totale della soluzione. Poichè nei fenomeni di imbibizione della lente in liquidi acidi e alcalini, la concentrazione totale della soluzione, entro i limiti di concentrazione da me sperimentati, ha una importanza trascurabile di fronte all'azione stessa dell'alcali e dell'acido, non valeva la pena di mantenere costante la concentrazione totale della soluzione, quando poi ciò non si poteva ottenere, e soltanto approssimativamente, che in un sol modo, vale a dire variando la concentrazione parziale del cloruro di sodio.

[1] Ricerche sistematiche sull'imbibizione della lente cristallina in acidi e alcali sono state compiute in questo Istituto dai prof. Bottazzi e Scalinci: i risultati saranno fra breve pubblicati.

E. M.

Publicazioni della R. Accademia dei Lincei.

Serie 1ª — Atti dell'Accademia pontificia dei Nuovi Lincei, Tomo I-XXIII.
Atti della Reale Accademia dei Lincei. Tomo XXIV-XXVI.

Serie 2ª — Vol. I. (1873-74).
Vol. II. (1874-75).
Vol. III. (1875-76). Parte 1ª Transunti.
2ª Memorie *della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.*
3ª Memorie *della Classe di scienze morali, storiche e filologiche.*
Vol. IV. V. VI. VII. VIII.

Serie 3ª — Transunti. Vol. I-VIII. (1876-84).
Memorie *della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.* Vol. I. (1, 2). — II. (1, 2). — III-XIX.
Memorie *della Classe di scienze morali, storiche e filologiche.* Vol. I-XIII.

Serie 4ª — Rendiconti Vol. I-VII. (1884-91).
Memorie *della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.* Vol. I-VII.
Memorie *della Classe di scienze morali, storiche e filologiche.* Vol. I-X.

Serie 5ª — Rendiconti *della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.* Vol. I-XVIII. (1892-1909). 2° Sem. Fasc. 8°.
Rendiconti *della Classe di scienze morali, storiche e filologiche.* Vol. I-XVII. (1892-1908).
Memorie *della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.* Vol. I-VII. Fasc. 8°.
Memorie *della Classe di scienze morali, storiche e filologiche.* Vol. I-XII.

CONDIZIONI DI ASSOCIAZIONE

AI RENDICONTI DELLA CLASSE DI SCIENZE FISICHE, MATEMATICHE E NATURALI DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

I Rendiconti della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali della R. Accademia dei Lincei si pubblicano due volte al mese. Essi formano due volumi all'anno, corrispondenti ognuno ad un semestre.

Il prezzo di associazione per ogni volume e per tutta l'Italia di L. **10**; per gli altri paesi le spese di posta in più.

Le associazioni si ricevono esclusivamente dai seguenti editori-librai:

Ermanno Loescher & C.° — *Roma, Torino* e *Firenze.*
Ulrico Hoepli. — *Milano, Pisa* e *Napoli.*

INDICE

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

Comunicazioni pervenute all'Accademia sino al 17 ottobre 1909.

MEMORIE E NOTE DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

E. Mancini *Segretario d'ufficio, responsabile.*

Abbonamento postale.

Pubblicazione bimensile. *Roma 7 novembre 1909.* N. 9.

ATTI

DELLA

REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCVI.

1909

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

Seduta del 7 novembre 1909.

Volume XVIII.° — Fascicolo 9°

2° SEMESTRE.

ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1909

ESTRATTO DAL REGOLAMENTO INTERNO

PER LE PUBBLICAZIONI ACCADEMICHE

I.

Col 1892 si è iniziata la *Serie quinta* delle pubblicazioni della R. Accademia dei Lincei. Inoltre i *Rendiconti* della nuova serie formano una pubblicazione distinta per ciascuna delle due Classi. Per i *Rendiconti* della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali valgono le norme seguenti:

1. I *Rendiconti* della Classe di scienze fisiche matematiche e naturali si pubblicano regolarmente due volte al mese; essi contengono le Note ed i titoli delle Memorie presentate da Soci e estranei, nelle due sedute mensili dell'Accademia, nonchè il bollettino bibliografico.

Dodici fascicoli compongono un volume, due volumi formano un'annata.

2. Le Note presentate da Soci o Corrispondenti non possono oltrepassare le 12 pagine di stampa. Le Note di estranei presentate da Soci, che ne assumono la responsabilità, sono portate a 6 pagine.

3. L'Accademia dà per queste comunicazioni 75 estratti gratis ai Soci e Corrispondenti, e 50 agli estranei: qualora l'autore ne desideri un numero maggiore, il sovrappiù della spesa è posta a suo carico.

4. I *Rendiconti* non riproducono le discussioni verbali che si fanno nel seno dell'Accademia; tuttavia se i Soci, che vi hanno preso parte, desiderano ne sia fatta menzione, essi sono tenuti a consegnare al Segretario, seduta stante, una Nota per iscritto.

II.

1. Le Note che oltrepassino i limiti indicati al paragrafo precedente, e le Memorie propriamente dette, sono senz'altro inserite nei Volumi accademici se provengono da Soci o da Corrispondenti. Per le Memorie presentate da estranei, la Presidenza nomina una Commissione la quale esamina il lavoro e ne riferisce in una prossima tornata della Classe.

2. La relazione conclude con una delle seguenti risoluzioni. - *a*) Con una proposta di stampa della Memoria negli Atti dell'Accademia o in sunto o in esteso, senza pregiudizio dell'art. 26 dello Statuto. - *b*) Col desiderio di far conoscere taluni fatti o ragionamenti contenuti nella Memoria. - *c*) Con un ringraziamento all'autore. - *d*) Colla semplice proposta dell'invio della Memoria agli Archivi dell'Accademia.

3. Nei primi tre casi, previsti dall'art. precedente, la relazione è letta in seduta pubblica, nell'ultimo in seduta segreta.

4. A chi presenti una Memoria per esame è data ricevuta con lettera, nella quale si avverte che i manoscritti non vengono restituiti agli autori, fuorchè nel caso contemplato dall'art. 26 dello Statuto.

5. L'Accademia dà gratis 75 estratti agli autori di Memorie, se Soci o Corrispondenti, 50 se estranei. La spesa di un numero di copie in più che fosse richiesto, è messa a carico degli autori

RENDICONTI

DELLE SEDUTE

DELLA REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

Seduta del 7 novembre 1909.

P. Blaserna, Presidente.

MEMORIE E NOTE
DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

Meccanica. — *Sulle equazioni integro-differenziali della teoria dell'elasticità.* Nota del Socio Vito Volterra.

1. Come ha osservato il sig. Picard nel suo bell'articolo su: *La mécanique classique et ses approximations successives* [1] la Meccanica può distinguersi in *meccanica della ereditarietà* ed in *meccanica della non ereditarietà.* Quest' ultima contempla il caso in cui l'avvenire di un sistema non dipende in un dato istante che dal suo stato attuale o tutto al più dallo stato infinitamente vicino che precede; la prima riguarda invece quei casi in cui ogni azione lascia una eredità nel sistema e lo stato attuale dipende da tutta la storia precedente.

Appartiene alla meccanica della non ereditarietà il problema fondamentale dell'astronomia. Le questioni da lungo tempo studiate di *isteresi,* di *elasticità susseguente* (elastische Nachwirkung) di *traînage,* rientrano nella meccanica della ereditarietà o per dir meglio nella Fisica della ereditarietà.

Il signor Painlevé nell' interessante capitolo dell'opera: *De la méthode dans les Sciences* [2] dedicato alla meccanica, afferma che, sotto un certo aspetto, i problemi di natura ereditaria non sono che apparenti e che una più perfetta conoscenza della costituzione dei corpi potrebbe eliminarli riconducendoli alla forma non ereditaria; ma qualunque sia l'opinione che si

(1) Rivista di Scienza, vol. 1°, Bologna 1907.
(2) Paris, Alcan, 1909.

possa avere a questo proposito, resta il fatto che la loro considerazione nel momento attuale è necessaria.

Le equazioni che reggono alcuni di questi problemi sono note da lungo tempo. Così citerò quelle della elasticità susseguente nel caso della isotropia che il Boltzmann [1] stabiliva partendo da concetti empirici e che con nuove vedute vennero poi ritrovate dal Wiechert [2].

Però per lo studio generale delle equazioni stesse mancava fino a questi ultimi tempi una analisi che permettesse di trattarle in modo completo. Accennerò brevemente alla ragione di questo fatto. I problemi della Meccanica e della Fisica matematica non ereditaria, in virtù della loro natura, vengono a dipendere da equazioni differenziali ordinarie o a derivate parziali; i dati iniziali sono, come è ben noto, le costanti arbitrarie o le funzioni arbitrarie che nascono nella integrazione delle equazioni stesse. Invece per la trattazione dei problemi della fisica matematica ereditaria l'analisi delle equazioni differenziali non è più sufficiente. Siccome lo stato attuale del sistema dipende dalla sua storia anteriore, così, se questa è individuata da tutti i valori che certi parametri hanno assunto durante un intervallo di tempo, è necessario evidentemente considerare delle *quantità che dipendono da tutti i valori di questi parametri considerati come funzioni del tempo*. Si è così condotti a quegli elementi dell'analisi che ho presi in considerazione e studiati in miei precedenti lavori, ed i metodi che è necessario seguire sono quindi i metodi che si applicano agli elementi stessi [3].

Tutti questi metodi hanno un unico punto di partenza, cioè il concetto fondamentale del calcolo integrale che consiste in quel passaggio al limite con cui dalla somma di un numero finito di termini si è condotti all'integrale. È così che nel mio primo lavoro del 1887 ho ottenuto lo sviluppo in serie analoga a quelle di Taylor di una quantità che dipende da tutti i valori di una funzione in un dato intervallo [4]. Si parta dalla serie ordinaria di potenze di più variabili e si faccia crescere indefinitamente il numero di queste. Sotto certe condizioni i termini di primo grado dànno luogo al limite ad un integrale semplice, quelli di secondo grado ad un integrale doppio, i termini di terzo ad un integrale triplo, e così via di seguito, e si giunge alle serie di cui sopra è parola.

Tale sviluppo di una quantità che dipende da tutti i valori di una funzione porge facilmente una classificazione analoga a quella delle funzioni

[1] *Zur Theorie der elastischen Nachwirkung.* Wien. Ber. 70, S. 275-306, 1874; Pogg. Ann. Erg. — Bd. 7, S. 624, 1876; Wiss. Abh., I Bd. S. 616; cfr. anche O. E. Meyer, Pogg. Ann., 154, S. 360.

[2] *Gesetze der elastische Nachwirkung.* Wied. Ann. Bd. 50, S. 335.

[3] Rend. Acc. dei Lincei, vol. III, 1887.

[4] *Sopra le funzioni che dipendono da altre funzioni.* Nota I. Rend. Acc. dei Lincei, vol. III, § 3.

dei varî gradi, e ci conduce ad un gran numero di questioni [1], prima fra tutte a quella della risoluzione delle equazioni integrali lineari che appare come la naturale estensione della risoluzione dei sistemi di equazioni di primo grado, cioè come il caso limite della risoluzione di uno di tali sistemi quando il numero delle equazioni e delle incognite cresce indefinitamente. È infatti questo il concetto che fino da principio ho posto a base della risoluzione delle equazioni integrali e che mi ha servito nel caso che ho trattato e di cui poi si sono valsi gli autori che hanno continuato negli studî delle equazioni integrali di mano in mano più complicate [2]. Ma per approfondire i problemi della fisica matematica ereditaria la sola considerazione delle equazioni integrali non basta, giacchè i problemi si presentano in generale sotto una forma piu complessa ed hanno un tipo che non è prettamente quello delle equazioni integrali, come non è quello delle equazioni differenziali, sibbene un tipo misto. Per questa ragione ho chiamato le equazioni che così si trovano *equazioni integro-differenziali*, nome che pone in luce questa loro doppia natura, ed ho indicato in una Nota, pubblicata in questi Rendiconti, il principio con cui esse possono trattarsi quando siano di tipo ellittico [3].

Ho osservato nella Nota suddetta che in generale il problema della risoluzione delle equazioni integro-differenziali costituisce un problema essenzialmente distinto dai problemi delle equazioni differenziali e da quelli ordinari delle equazioni integrali, tanto che una nuova analisi è necessaria per la loro trattazione, analisi che resulta dal connubio dei principî che servono alle due classi di questioni. Essa consiste nel considerare una equazione integro-differenziale come il caso limite di un sistema di equazioni differenziali a derivate parziali il cui numero cresca indefinitamente.

Però vi sono dei casi in cui i metodi corrispondenti alle equazioni differenziali ed alle equazioni integrali possono, per dir così, staccarsi ossia applicarsi l'uno successivamente all'altro. In questi casi la questione non è più essenzialmente distinta dalle due questioni parziali e non costituisce, come nel caso generale, un problema nuovo dell'analisi.

A mettere in luce questo punto è molto opportuno trattare la questione ereditaria nel caso della elasticità. In questa Nota mi permetto di porre i principî generali riserbandomi di applicarli in un lavoro successivo.

Faccio uso senz'altro della denominazione di *ereditarietà* che è la più opportuna di tutte e tralascio le altre denominazioni. In una Nota prece-

(1) Cfr. Comptes Rendus des Séances de l'Académie des Sciences, vol. 142, pag. 691, 1er. Sem. 1907.

(2) *Sulla inversione degli integrali definiti*, Nota I. Atti della R. Accademia delle Scienze di Torino, vol. XXXI, 1896.

(3) Rend. della R. Accad. dei Lincei, vol. XVIII, serie 5ª, 1° sem., fasc. 3° e 4°.

dente [1] in cui ho considerato le relazioni fra le equazioni integro-differenziali e la elettrodinamica ho usato la parola isteresi. Essa può dar luogo a delle ambiguità giacchè varî autori l'hanno usata con diverso significato. Io mi riattaccava al senso generale attribuitole da Warburg [2] e certamente escludevo dalle mie considerazioni la così detta isteresi e lettrotecnica; così, per citare fra gli altri un solo fatto, la magnetizzazione permanente esce dal quadro delle considerazioni che io svolgeva. Io ho inteso (per fissare le cose colla maggior precisione) tanto nella Nota ora citata che nella presente, di riferirmi al caso il più semplice della *ereditarietà* che può denotarsi col nome di *ereditarietà lineare*, in quanto gli elementi che individuano la storia anteriore del sistema si ammette che figurino linearmente nelle formule. Dal punto di vista analitico si ha così il vantaggio di trattare sempre equazioni di tipo lineare a cui è particolarmente dovuta la semplicità della soluzione.

2. Prese come equazioni indefinite fondamentali dell'equilibrio elastico le consuete equazioni

$$\text{(I)}\qquad \begin{cases} \dfrac{\partial t_{11}}{\partial x}+\dfrac{\partial t_{12}}{\partial y}+\dfrac{\partial t_{13}}{\partial z}=\varrho X \\[2mm] \dfrac{\partial t_{21}}{\partial x}+\dfrac{\partial t_{22}}{\partial y}+\dfrac{\partial t_{23}}{\partial z}=\varrho Y \\[2mm] \dfrac{\partial t_{31}}{\partial x}+\dfrac{\partial t_{32}}{\partial y}+\dfrac{\partial t_{33}}{\partial z}=\varrho Z \end{cases}$$

$$\text{(II)}\qquad \begin{cases} t_{11}\cos nx+t_{12}\cos ny+t_{13}\cos nz=X_\sigma \\ t_{21}\cos nx+t_{22}\cos ny+t_{23}\cos nz=Y_\sigma \\ t_{31}\cos nx+t_{32}\cos ny+t_{33}\cos nz=Z_\sigma \end{cases}$$

nelle quali le t_{rs} costituiscono le caratteristiche della tensione, cioè lo *stress*, mentre $\varrho X, \varrho Y, \varrho Z$; $X_\sigma, Y_\sigma, Z_\sigma$ sono rispettivamente le componenti delle forze di massa e delle tensioni superficiali, ed n è la normale interna al contorno, potremo stabilire come relazioni che definiscono le condizioni di ereditarietà in ogni istante t

$$\text{(III)}\qquad t_{is}(t)=\sum_{hk} a_{is|hk}\,\gamma_{hk}(t)+\int_{t_0}^{t}\sum_{hk}\varphi_{is|hk}(t,\tau)\,\gamma_{hk}(\tau)\,d\tau$$

ove le γ_{hk} costituiscono le caratteristiche della deformazione, cioè lo *strain*. Le somme che figurano nelle eguaglianze precedenti sono estese a tutte le combinazioni con ripetizione di h e k $(h, k=1, 2, \ldots, 6)$. Con t_0 si denota l'istante anteriormente al quale la ereditarietà è trascurabile. In generale ammetteremo che i coefficienti $a_{is|hk}$ siano funzioni delle coordinate x, y, z

[1] Rend. della R. Acc. dei Lincei, serie 5ª, vol. XVIII, 1° sem., fasc. 5°.

[2] *Rapports présentés au Congrès international de Physique*, vol. II, pag. 512, Paris 1900.

dei punti del corpo elastico e così pure le $\varphi_{is/hk}$ siano funzioni delle stesse quantità, oltre che delle variabili t, τ, messe specialmente in evidenza nelle formule (III), e solo nel caso della omogeneità le ammetteremo indipendenti dalle coordinate stesse.

Allorchè si trascurano i termini integrali le equazioni precedenti esprimono la legge di Hooke generalizzata; i termini integrali costituiscono in prima approssimazione la correzione dovuta alla ereditarietà quando si ammetta che tali condizioni consistano nell'aggiunta di funzioni dipendenti da tutti i valori di τ compresi fra t_0 e t, che inoltre esse siano sviluppabili in serie analoghe a quelle di Taylor e finalmente che si possano trascurare nei detti sviluppi tutti i termini non lineari nelle γ_{rs}. Le (III) esprimono le relazioni più generali della *ereditarietà lineare elastica.*

Per tutto ciò che si riferisce alla risoluzione di queste equazioni integrali, al significato dei coefficienti $\varphi_{is/hk}$, al *principio del cappio chiuso* mi riferisco completamente a quanto fu detto nel caso analogo della elettrodinamica nella mia Nota già citata [1].

Denotando con u, v, w le componenti dello spostamento dei punti del corpo elastico avremo:

$$\text{(IV)} \quad \begin{cases} \gamma_{11} = \dfrac{\partial u}{\partial x} \;, \quad \gamma_{22} = \dfrac{\partial v}{\partial y} \;, \quad \gamma_{33} = \dfrac{\partial w}{\partial z} \\[2mm] \gamma_{23} = \dfrac{\partial v}{\partial x} + \dfrac{\partial w}{\partial y} \;, \quad \gamma_{31} = \dfrac{\partial w}{\partial x} + \dfrac{\partial u}{\partial z} \;, \quad \gamma_{12} = \dfrac{\partial u}{\partial y} + \dfrac{\partial v}{\partial x} \end{cases}$$

onde le (I) costituiranno delle equazioni *integro-differenziali* per rapporto alle u, v, w.

3. Lo studio di queste equazioni si fa accoppiandole ad altre equazioni pure integro-differenziali che chiameremo *aggiunte*. Esse sono

$$\text{(I')} \quad \begin{cases} \dfrac{\partial t'_{11}}{\partial x} + \dfrac{\partial t'_{12}}{\partial y} + \dfrac{\partial t'_{13}}{\partial z} = \varrho X' \\[2mm] \dfrac{\partial t'_{21}}{\partial x} + \dfrac{\partial t'_{22}}{\partial y} + \dfrac{\partial t'_{23}}{\partial z} = \varrho Y' \\[2mm] \dfrac{\partial t'_{31}}{\partial x} + \dfrac{\partial t'_{32}}{\partial y} + \dfrac{\partial t'_{33}}{\partial z} = \varrho Z' \end{cases}$$

$$\text{(II')} \quad \begin{cases} t'_{11} \cos nx + t'_{12} \cos ny + t'_{13} \cos nz = X'_\sigma \\ t'_{21} \cos nx + t'_{22} \cos ny + t'_{23} \cos nz = Y'_\sigma \\ t'_{31} \cos nx + t'_{32} \cos ny + t'_{33} \cos nz = Z'_\sigma \end{cases}$$

$$\text{(III')} \quad t'_{is}(t) = \sum_{hk} a_{hk/is} \gamma'_{hk}(t) + \int_{t_0}^{T} \sum_{hk} \varphi_{hk/is}(\tau, t)\, \gamma'_{hk}(\tau)\, d\tau$$

[1] Rend. R. Acc. dei Lincei, vol. XVIII, serie 5ª, 1° sem., fasc. 5°, Art. II e III.

$$
(\mathrm{IV}')\quad\begin{cases}\gamma'_{11}=\dfrac{\partial u'}{\partial x}\;,\quad \gamma'_{22}=\dfrac{\partial v'}{\partial y}\;,\quad \gamma'_{33}=\dfrac{\partial w'}{\partial z}\\[2ex] \gamma'_{23}=\dfrac{\partial v'}{\partial z}+\dfrac{\partial w'}{\partial y}\;,\quad \gamma'_{31}=\dfrac{\partial w'}{\partial x}+\dfrac{\partial u'}{\partial z}\;,\quad \gamma'_{12}=\dfrac{\partial u'}{\partial y}+\dfrac{\partial v'}{\partial x}\,.\end{cases}
$$

La ragione di questo collegamento risiede nella esistenza di un teorema di reciprocità fra le soluzioni dei due sistemi di equazioni integro-differenziali, che è la base di tutto il metodo di integrazione.

Infatti può dimostrarsi facilmente che

$$
(1)\quad \int_{t_0}^{T}\left\{\int_S(\varrho Xu'+\varrho Yv'+\varrho Zw')\,dS+\int_\sigma(X_\sigma u'+Y_\sigma v'+Z_\sigma w')\,d\sigma\right\}dt=
$$

$$
=\int_{t_0}^{T}\left\{\int_S(\varrho X'u+\varrho Y'v+\varrho Z'w)\,dS+\int_\sigma(X'_\sigma u+Y'_\sigma v+Z'_\sigma w)\,d\sigma\right\}dt.
$$

Il teorema racchiuso nella formula precedente corrisponde al teorema del Betti, come la formula (III) della mia Nota sulle equazioni integro-differenziali corrisponde al lemma di Green.

4. Un'altra formula fondamentale che può dedursi dalle (I), (II), (III), (IV) è la seguente:

$$
(2)\quad \int_S(\varrho Xu+\varrho Yv+\varrho Zw)\,dS+\int_\sigma(X_\sigma u+Y_\sigma v+Z_\sigma w)\,d\sigma=
$$

$$
=-\int_S\sum_{is}\sum_{hk}a_{is/hk}\,\gamma_{hk}(t)\,\gamma_{is}(t)\,dS+
$$

$$
+-\int_{t_0}^{t}d\tau\int_S\sum_{is}\sum_{hk}\varphi_{is/hk}(t,\tau)\,\gamma_{is}(t)\,\gamma_{hk}(\tau)\,dS\,.
$$

Supposti durante l'intervallo di tempo $(t_0\,T)$ nulle le forze di massa e nullo il trinomio $X_\sigma u+Y_\sigma v+Z_\sigma w$, il secondo membro si annullerà. Ora la forma quadratica

$$
(3)\qquad \sum_{is}\sum_{hk}a_{is/hk}\,\gamma_{hk}(t)\,\gamma_{is}(t)
$$

potrà ricondursi alla forma

$$
\sum_{rl}e_{rl}\,g^2_{rl}(t)
$$

passando con una sostituzione ortogonale delle sei quantità $\gamma_{rl}(t)$ alle $g_{rl}(t)$. Supponiamo che la forma (3) sia definita, allora le e_{rl} saranno tutte dello stesso segno e non nulle. Otterremo quindi una equazione della forma

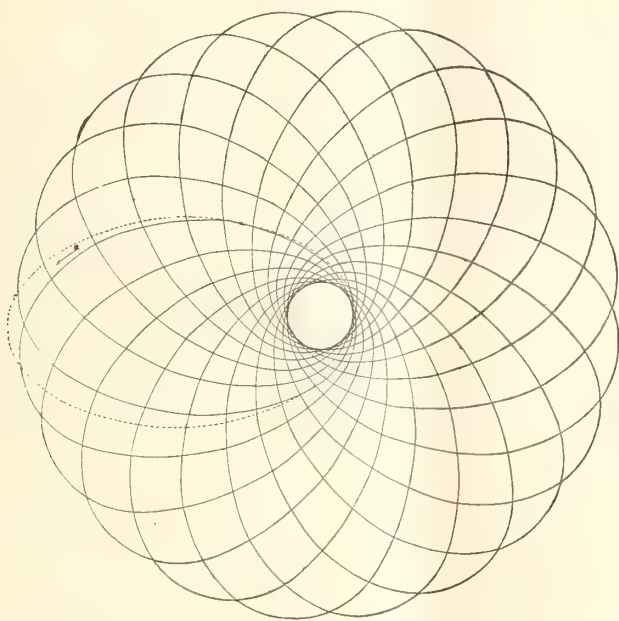
$$
\int_S\sum_{rl}e_{rl}\,g^2_{rl}(t)\,dS+\int_{t_0}^{t}d\tau\int_S\sum_{is}\sum_{hk}\psi_{is/hk}(t,\tau)\,g_{is}(t)\,g_{hk}(\tau)\,dS=0\,.
$$

Se le $\varphi_{is|hk}$ saranno finite e continue, tali saranno le $\psi_{is|hk}$, onde in questa ipotesi, applicando lo stesso procedimento che ho tenuto nel § 3 della mia Nota sulle equazioni integro-differenziali, potrà dimostrarsi che le $g_{ri}(t)$ e quindi le $\gamma_{is}(t)$ saranno nulle in tutto l'intervallo di tempo $(t_0\, T)$.

Ne segue che, sotto le indicate condizioni, *note le forze di massa e gli spostamenti superficiali (oppure le tensioni superficiali) durante un certo intervallo di tempo, la deformazione del corpo sarà determinata in tutto l'intervallo stesso.*

Le applicazioni dei risultati precedenti verranno fatte in una prossima Nota.

Fisica. — *Appendice alla Nota: « Sul moto d'un elettrone* ecc. » del Socio A. Righi.

Colla formola (7) della Nota: *Sul moto d'un elettrone intorno ad un ione nel campo magnetico* ho calcolato le coordinate polari della traiettoria percorsa dall'ione per casi speciali, e ne ho ricavato alcuni disegni, di uno

dei quali credo utile dare qui la riproduzione a maggior schiarimento della Nota suddetta.

L'unita figura mostra la traiettoria che si ha quando $A = 5$, $B = 3$,

$r_0 = 3{,}5$, $\alpha = 0{,}01$. Essa fu costruita coi dati raccolti nella seguente tabella e calcolati colla formola citata [1]:

r	θ	θ_1	r	θ	θ_1
3,5	127°,38	127°,38	5	226°,33	216°,38
4	133,49	133,21	4	237,07	226,34
5	143,60	142,66	3,5	243,82	232,62
6	152,24	150,51	3	252,07	240,33
6,5	156,40	154,20	2	277,70	264,56
7	160,61	157,87	1,5	302,47	288,30
8	170,20	166,06	1,5	95,92	78,85
8	203,07	194,78	2	116,25	98.92
7	210,19	201,45	3	138,07	120,33
6,5	213,86	204,86	3,5	145,38	127,38
1	217,70	208,42			

La prima colonna dà i valori di r scelti arbitrariamente, e la seconda colonna quelli corrispondenti dell'angolo θ; e poichè quando il raggio vettore r riprende per la seconda volta il valore iniziale si ha per θ un valore che supera il primitivo (di 18° nel caso speciale), così si vede, che la traiettoria dell'elettrone non è chiusa, o si chiude solo (come nel caso speciale della figura) dopo un certo numero di avvolgimenti.

Alla tabella ho aggiunto una terza colonna, che dà insieme alla prima le coordinate di una curva, che differisce poco dall'ellisse (punteggiata nella figura) percorsa dall'elettrone prima della creazione del campo magnetico. Se si immagina che l'elettrone percorra questa curva secondo la legge di movimento espressa dalla formola (8), e poi si suppone che la curva stessa ruoti uniformemente intorno all'origine nel senso della freccia e con velocità angolare $\alpha\sqrt{b}$, ossia $\frac{1}{2}k$, si ottiene come moto risultante il moto effettivo dell'elettrone sulla curva tracciata nella figura.

Zoologia. — *Ulteriori ricerche sui fillosserini.* Nota 19ª del Socio B. Grassi.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

[1] Nella formola (7) è rimasto un errore di stampa. Per correggerlo bisogna sopprimere le grandi parentesi e porre il doppio segno $\pm$ invece del segno $+$ davanti ad α. Del resto, convenendo di prendere i due valori positivi dell'arco compresi fra zero e 2π, la (7) può scriversi: $\theta = \text{arc cos} \frac{B^2 - Ar}{r\sqrt{A^2 - B^2}} \pm \alpha(R - R_0)$.

Matematica. — *Osservazione su di una proprietà degli integrali di una classe di equazioni differenziali.* Nota del Corrispondente E. Pascal.

Le equazioni differenziali che qui vogliono considerarsi sono quelle del tipo

$$(1) \qquad y' = P_n(y)$$

in cui y è la funzione incognita di x, e $P_n(y)$ rappresenta un polinomio di grado n in y, con coefficienti funzioni di x, e la proprietà di cui vogliamo trattare ha relazione con quella famosa, scoperta da Ed. Weyr e Picard, della costanza del rapporto anarmonico di quattro soluzioni particolari delle equazioni di Riccati, che rientrano appunto nel tipo (1) per $n = 2$. Le equazioni di questo tipo sono state ripetutamente studiate, ma con poco successo.

La proprietà surricordata corrisponde evidentemente a ciò: che le curve rappresentanti gli integrali particolari di un'equazione di Riccati segano su due qualunque rette perpendicolari all'asse delle x, due punteggiate proiettive, donde deriva poi che le corde di tutti gli archi di quelle curve, archi limitati sempre da due rette perpendicolari all'asse delle x, inviluppano una conica.

Facendo indefinitamente avvicinare fra loro le indicate due rette parallele, possiamo conchiudere che, considerando tutte le curve integrali di una equazione di Riccati, le tangenti ad esse nei punti di eguale ascissa, inviluppano una conica.

Ora vogliamo osservare che quest' ultima proprietà può estendersi alle curve integrali delle equazioni differenziali di tipo (1), e propriamente che *le tangenti alle curve integrali di* (1), *nei punti aventi la medesima ascissa, inviluppano una curva di ordine n, cioè di ordine eguale al grado del polinomio* P_n.

Ed infatti, osservando che l'equazione della tangente ad una curva integrale di (1) in un punto di ascissa x, è

$$(2) \qquad Y - y - (X - x)\, P_n(y) = 0,$$

e che l'inviluppo di questa retta, considerandovi y come parametro variabile, e x fisso, è dato dal discriminante, eguagliato a zero, della precedente equazione (2) algebrica in y, indicando con $Q_0, Q_1, Q_2, \dots$ i coefficienti del

polinomio P_n, l'equazione dell'inviluppo sarà

$$\begin{vmatrix} (X-x)Q_0, & (X-x)Q_1, & (X-x)Q_2, \ldots \\ 0 & (X-x)Q_0, & (X-x)Q_1, \ldots \\ \cdots & \cdots & \cdots \\ n(X-x)Q_0, & (n-1)(X-x)Q_1, & (n-2)(X-x)Q_2 \ldots \\ 0 & n(X-x)Q_0, & (n-1)(X-x)Q_1, \ldots \\ \cdots & \cdots & \cdots \end{vmatrix} = 0.$$

Il determinante del primo membro è di ordine $2n-1$; soppresso il fattore comune $(X-x)$, che comparisce in ciascuna delle $n-1$ prime colonne, resta una equazione in X e Y di grado n; con che è provato l'assunto.

Matematica. — *L'integratore meccanico per le equazioni differenziali lineari di 1° ordine e per altre equazioni differenziali.* Nota del Corrispondente Ernesto Pascal.

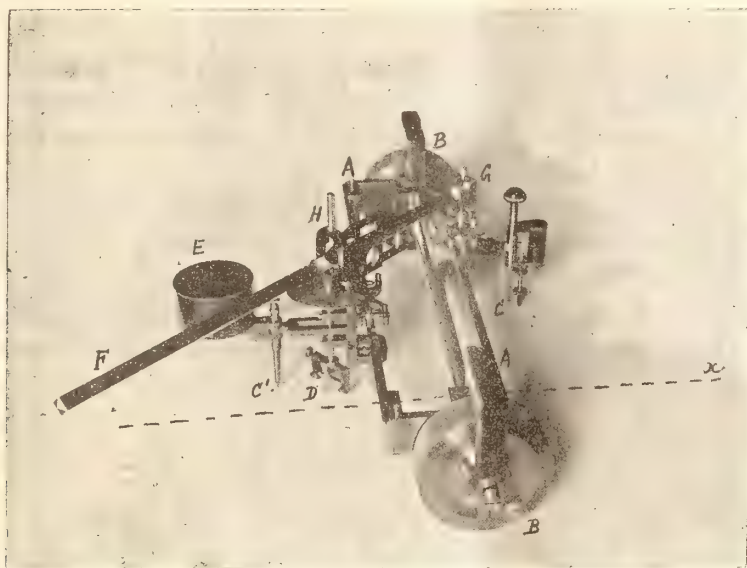
È oramai ben conosciuto l'integrafo di Abdank-Abakanówicz, col quale si può costruire meccanicamente e con moto continuo la *curva integrale di una data*, cioè la curva le cui ordinate y rappresentano in ogni istante l'integrale definito, da una ascissa x fissa sino alla x del punto che consideriamo, di una funzione y di x che è rappresentata geometricamente da una curva assegnata.

Il principio cinematico che governa la costruzione dello strumento è fondato notoriamente sulla necessità che ha una rotella a piano verticale e premuta fortemente sul foglio orizzontale di disegno, di conservare inalterato il suo piano; se poi si fa, mediante un parallelogrammo articolato, che questo piano sia in ogni istante nella direzione della tangente alla curva integrale, e che la rotella sia unita ad un carrello mobile (la cui posizione rappresenti in ogni istante quella del punto della curva integrale) scorrevole su di una asta mobile ma che si conservi sempre perpendicolare all'asse delle x, per modo che il movimento della rotella nel suo piano porti con sè lo scorrimento del carrello sulla sua guida, si ha tutto quanto occorre per l'integrafo di Abakanowicz.

Ora questo principio è capace di un'applicazione assai più larga di quel che non ne sia stata fatta sinora; esso può servire all'integrazione, oltrechè delle funzioni, di equazioni differenziali di varie forme.

Lo scopo di questa comunicazione che ho oggi l'onore di fare all'Accademia, è di mostrare appunto l'applicazione di questa idea.

Lo strumento che presento, costruito sulle mie indicazioni, da un'officina napoletana sotto la intelligente direzione di un ottimo mio coadiutore, il dott. Carmine Ajello, serve specialmente per le equazioni differenziali lineari di 1° ordine, ma, come dirò, può servire anche per altre equazioni più complicate; e mi sembra assai degno di nota il fatto, che la costruzione del mio strumento, che pur esegue un'operazione analitica, in un certo senso più complicata della sola quadratura, è più semplice di quella che si richiede per l'integrafo di Abakanowicz, che serve solo alle quadrature.

Fra le applicazioni del mio apparecchio sembreranno non prive di interesse quelle alla descrizione con moto continuo della curva logaritmica, della catenaria, e la risoluzione delle equazioni algebriche.

1. *Descrizione dello strumento. — Generalità.* — Un solido regolo rettangolare di acciaio e bronzo AA è scorrevole per mezzo di due robuste ruote B, B sul foglio orizzontale di disegno, da sinistra a destra e viceversa; l'asse delle x è quello descritto da un punto di questo regolo.

Sui due lati, perpendicolari all'asse delle x, di questo rettangolo scorrono due carrelli; quello a destra lo chiameremo *carrello differenziale*, e l'altro, a sinistra *carrello integrale*. Ai carrelli sono connesse rigidamente due punte C, C′ che chiameremo rispettivamente *punta differenziale* e *punta integrale*.

Al carrello integrale è connessa una rotellina di acciaio temperato D, la quale poggia verticalmente sul foglio di disegno sul quale è fortemente premuta mediante un peso E; il piano della rotellina è tenuto, mediante un facile congegno, costantemente nella direzione di una riga di acciaio F, che

congiunge il centro del carrello differenziale col centro del carrello integrale, in maniera, che spostandosi la direzione di questa riga, si sposta quella del piano della rotella D. Così p. es. facendo scorrere sulla sua guida il carrello differenziale, quello integrale resta fisso, ma gira intorno al suo punto di appoggio la rotella D.

Si faccia descrivere alla punta C una curva qualunque disegnata preventivamente sul foglio di disegno, curva di equazione $Q = Q(x)$, in cui Q rappresenti l'ordinata, e si disponga il carrello integrale in una qualunque posizione iniziale. Col muoversi di tutto l'apparecchio verso destra, la rotella D tenderà a rotare conservando il suo piano, e allora sposterà in su (o in giù secondo la sua posizione) il carrello integrale, e questo movimento farà mutare la direzione della riga F, e quindi quella del piano della rotella D.

Questa ripercussione dei movimenti di un congegno sull'altro avverandosi con continuità, la rotella D, e per essa la punta C', descriverà una curva (di cui chiameremo y l'ordinata), la cui tangente è continuamente nella direzione della riga F.

Se prendiamo per unità di misura la proiezione sull'asse delle x, della retta che congiunge il punto che sul carrello integrale corrisponde all'asse verticale su cui è imperniato il piano della rotella D, col punto G del carrello differenziale su cui è imperniata la riga F, il coefficiente angolare della tangente alla curva descritta da C' è dato dalla differenza fra le due ordinate delle curve di C e C'; abbiamo cioè

$$y' = Q - y,$$

ovvero

$$y' + y = Q. \tag{1}$$

Questa è l'equazione differenziale che veniamo dunque a integrare col nostro strumento.

Ma non è la sola: faremo vedere più avanti che, con leggeri mutamenti nella disposizione della rotella D si possono ottenere gli integrali di equazioni differenziali anche più complicate.

L'equazione (1) può considerarsi come il tipo canonico dell'equazione lineare di 1° ordine, perchè, come si sa, la più generale equazione lineare di 1° ordine può sempre ridursi a quel tipo.

Passiamo ora a considerare le varie particolarità che può presentare la curva descritta da C' (*curva integrale*) in rapporto a quelle della curva descritta da C (*curva differenziale*).

Prima di tutto per le due curve gli assi delle x evidentemente coincidono, mentre l'asse delle y della prima curva dista da quello della seconda di una lunghezza uguale alla distanza fra le due punte C e C' quando la

riga F è perpendicolare all'asse dello strumento, cioè parallela all'asse delle x.

La curva integrale ha un massimo o un minimo nei punti in cui le ordinate delle due curve nei punti corrispondenti sono eguali, purchè non coincidano le tangenti delle due curve, nel qual caso la curva integrale ha un flesso a tangente parallela all'asse delle x.

Più generalmente *la curva integrale avrà un flesso nei punti in cui la sua tangente è parallela a quella della curva differenziale nel punto corrispondente.*

Dal maneggio dello strumento tutte queste particolarità appaiono in maniera evidente.

Così anche facendo percorrere a C un arco di curva e indi facendo scorrere per un tratto il carrello G sulla sua guida, senza spostare l'apparecchio, e finalmente proseguendo colla punta C lungo un altro arco di curva, la rotella D cambia direzione, e descrive una curva che fa un angolo con quella descritta sino a quel momento; cioè se è discontinua l'ordinata della curva differenziale sarà discontinua la tangente alla curva integrale.

Se invece è discontinua la tangente alla curva differenziale, ma continua l'ordinata di questa, la direzione del piano della rotella D muta sempre con continuità, e cioè la tangente alla curva integrale resta continua; onde se colla punta C si descrive un arco sino ad un certo punto, e indi mutando bruscamente direzione si torna indietro con tutto l'apparecchio, la punta C' descriverà una curva con una *cuspide.*

Data una curva differenziale, se ne possono naturalmente costruire infinite curve integrali; la possibilità che c'è di collocare inizialmente il carrello integrale nella posizione che meglio ci piace della guida su cui esso scorre, corrisponde all'arbitrarietà della costante nell'integrale generale dell'equazione differenziale.

Collocando il carrello consecutivamente in varie posizioni iniziali, si possono avere varie curve integrali di una medesima curva differenziale descritta da C.

Ora deve avvenire, ed infatti se ne trova la conferma eseguendo accuratamente un disegno collo strumento, che *le corde degli archi di tutte queste curve integrali, archi limitati da due rette comunque scelte ma perpendicolari all'asse delle x, concorrono in uno stesso punto.*

Ciò dipende dalla proprietà elementare dell'equazione differenziale lineare di 1° ordine, che *fra tre suoi integrali particolari y_1, y_2, y_3, sussiste sempre la relazione* $\frac{y_3 - y_1}{y_2 - y_1} = \text{cost.}$, *cioè il rapporto delle differenze delle ordinate è indipendente dall'ascissa x.*

Giacchè se y_1, y_2 sono due integrali particolari dell'equazione, questa può sempre scriversi

$$\begin{vmatrix} y' & y & 1 \\ y'_1 & y_1 & 1 \\ y'_2 & y_2 & 1 \end{vmatrix} = 0 \quad ,$$

cioè:

$$\frac{d}{dx} \frac{y - y_1}{y_2 - y_1} = 0 .$$

Onde se y_3 è un nuovo integrale particolare, facendo $y = y_3$, si ha appunto la relazione di sopra.

2. *Curva integrale relativa ad una curva chiusa. Descrizione della curva logaritmica.* — La formola per l'integrale generale della equazione (1) è:

$$(2) \qquad \begin{aligned} y &= e^{-x}\left[\int Q e^{x} dx + C\right] \\ &= y_0 + e^{-x}\int_{x_0}^{x} Q e^{x} dx . \end{aligned}$$

Descrivendo più volte colla punta differenziale una curva chiusa, p. es. un cerchio, colla punta integrale si viene a descrivere una curva a *zig-zag* con tante cuspidi a destra e a sinistra, corrispondenti rispettivamente ai punti di contatto a destra e a sinistra delle tangenti alla curva chiusa perpendicolari all'asse delle x.

Conduciamo una retta perpendicolare all'asse delle x e che incontri i varî rami della curva integrale: *è costante la distanza fra i due punti nei quali tale retta incontra due rami consecutivi della curva*; e quindi in particolare *deve essere costante la distanza fra le cuspidi consecutive a destra, e costante quella fra le cuspidi consecutive a sinistra.*

Infatti sieno $P_1 P_2 P_3 \ldots$ i punti in cui la retta incontri i rami consecutivi della curva. Immaginiamo di cominciare a descrivere la curva partendo da P_1 la cui ascissa sia x_0. Dopo che colla punta differenziale avremo girato intorno alla curva, e saremo tornati al punto di partenza, colla punta integrale saremo giunti al punto P_2 di medesima ascissa x_0, e continuando il cammino colla punta differenziale sino a percorrere una seconda volta la curva, colla punta integrale si giungerà al punto P_3 sempre di ascissa x_0, e così di seguito.

Dalla formola (2) appare che la quantità di cui alla fine di ogni cammino si accresce l'ordinata della curva integrale è sempre

$$(3) \qquad e^{-x_0}\int_{x_0}^{x_0} Q e^{x} dx ,$$

dove con $\int_{x_0}^{x_0}$ si intende naturalmente l'integrale ottenuto partendo da un

punto di ascissa x_0 della curva Q, e tornando al medesimo punto *dopo aver girato attorno alla curva.* Ora alla fine di ogni cammino questa quantità (3) è sempre la stessa, e quindi appare la verità di quanto abbiamo asserito.

Qualunque sia x_0, l'integrale della formola (3) ha sempre il medesimo valore, perchè sempre gli stessi, solo disposti in ordine diverso, saranno gli elementi differenziali $Qe^x dx$ dei quali quell'integrale si compone; ma il fattore esterno e^{-x_0} è tanto maggiore quanto più è piccola l'ascissa x_0, cioè quanto più il punto iniziale è verso sinistra. Ciò significa che *le distanze costanti di cui si parla nell'enunciato della precedente proposizione, sono crescenti procedendo da destra verso sinistra.*

Si possono coll'apparecchio eseguire dei disegni e trovare infatti verificate tutte queste proprietà.

Poniamo nella formola (2) $Q = a =$ costante; risulta:

$$y = a + Ce^{-x}.$$

Si ha la curva esponenziale formata di un ramo che si avvicina assintoticamente alla retta $y = a$, e sta al disopra o al disotto di questa, secondo la posizione iniziale che abbiamo data al carrello integrale.

Trasportando l'asse delle x nella retta $y = a$ e l'asse delle y in quella retta perpendicolare a questa e che incontra la curva in un punto distante della quantità $+1$ o -1 dalla retta $y = a$, (secondochè la curva si estenda al disopra o al disotto della retta $y = a$) l'equazione della curva prende la forma ridotta

$$y = e^{-x},$$

ovvero

$$y = -e^{-x},$$

e col girare di 180° il foglio di disegno si hanno le equazioni

$$y = -e^x$$
$$y = e^x \quad ,$$

mentre collo spostamento dell'asse delle y di una lunghezza eguale ad m si ha da quest'ultima equazione l'altra

$$y = e^m e^x = Me^x.$$

Fissando dunque con un'opportuna vite il carrello differenziale, e indi facendo scorrere lo strumento sulle sue ruote, la punta C′ descriverà una curva cui, con opportuni mutamenti di assi sul foglio di disegno, possiamo sempre immaginare corrispondere una delle precedenti equazioni. Ciò ci servirà in seguito.

Questa curva è *la logaritmica*; il nostro apparecchio può dunque servire in modo semplice come *compasso logaritmico*.

3. *Descrizione della catenaria.* — Disegnata sul foglio di disegno, mediante lo stesso strumento e nel modo detto nel n.° precedente, la curva $y = e^x$, si faccia percorrere tale curva alla punta differenziale. Come si vede dalla formola (2) ponendo $Q = e^x$, la curva integrale sarà quella di equazione

$$y = \tfrac{1}{2} e^x + C e^{-x}, \tag{4}$$

in cui C è una costante positiva o negativa, il cui valore dipende dal valore iniziale che si assume per y, cioè dalla posizione in cui si colloca inizialmente il carrello integrale. Poniamo che si incominci a descrivere colla punta differenziale la curva $Q = e^x$ dal punto di ordinata 1. Se in corrispondenza a tal punto si pone il carrello integrale in un punto di ordinata maggiore, eguale, o minore ad $\frac{1}{2}$, il valore della costante C riuscirà positivo, zero o negativo.

Se C è positivo, l'equazione (4) rappresenta sempre una *catenaria*; infatti trasportando l'origine delle coordinate sull'asse delle x della quantità

$$m = \tfrac{1}{2} \log 2C,$$

cioè ponendo $x = x' + m$, l'equazione (4) diventa

$$y = \tfrac{1}{2} e^m (e^x + e^{-x}) \tag{5}$$

che è la catenaria di parametro $e^m = \sqrt{2C}$.

Se la posizione iniziale della punta integrale ha per ordinata 1, si ha $C = \frac{1}{2}$ e la curva

$$y = \cos h\, x. \tag{6}$$

Se invece ha per ordinata $\frac{1}{2}$ la posizione iniziale della punta integrale, si ha $C = 0$, e la curva

$$y = \tfrac{1}{2} e^x \quad ,$$

cioè la curva integrale è la stessa curva esponenziale donde prendiamo le mosse, solo spostata di una certa quantità verso sinistra.

Se infine la posizione iniziale della punta integrale ha ordinata minore di $\frac{1}{2}$, si ha C negativo, e una curva la cui equazione può, come quella di sopra, ridursi alla forma

$$y = \tfrac{1}{2} e^m (e^x - e^{-x}) \tag{7}$$

che diventa semplicemente

$$y = \operatorname{sen} h\, x \tag{8}$$

quando la predetta posizione iniziale è sull'asse delle x.

Si hanno curve che hanno tutte un flesso nel punto in cui incontrano l'asse delle x.

Il nostro strumento può dunque servire a descrivere con moto continuo la *catenaria*, e le curve che rappresentano l'andamento delle funzioni *seno e coseno iperbolici*.

4. *Risoluzione delle equazioni algebriche.* — Descritta collo stesso strumento e nel modo indicato nel n.° 2 la curva di equazione $y = e^{-x}$, si integri collo strumento questa curva.

Ponendo in (2), $Q = e^{-x}$, si trova

$$y = (x + C)e^{-x}. \tag{9}$$

Integrando nuovamente col medesimo strumento la curva rappresentata da questa equazione, si trova la curva

$$y = (\tfrac{1}{2} x^2 + Cx + C')e^{-x}; \tag{10}$$

e così seguitando, colla successiva integrazione delle curve volta per volta ottenute, si ha una curva la cui ordinata è rappresentata dal prodotto di un polinomio, di un certo grado, per l'esponenziale e^{-x}. I punti nei quali queste curve tagliano l'asse delle x corrispondono evidentemente alle radici reali del polinomio, giacchè l'altro fattore esponenziale non si annulla per nessuna x finita. Si ha così il mezzo di costruire graficamente le radici reali di qualunque equazione algebrica.

Giacchè sia assegnata un'equazione, che per fissare le idee supporremo di 3° grado e sotto la forma

$$\tfrac{1}{6} x^3 + \tfrac{1}{2} Mx^2 + Nx + P = 0.$$

Le successive derivate sono

$$\tfrac{1}{2} x^2 + Mx + N$$
$$x + M.$$

Integriamo prima la curva $y = e^{-x}$ stabilendo le condizioni iniziali in maniera che mentre la punta differenziale poggi sul punto di ordinata 1 (e quindi di ascissa zero), la punta integrale poggi sul punto di ordinata M; indi integriamo la curva così ottenuta colle condizioni iniziali: punta differenziale sul punto di ordinata M, e punta integrale sul punto di ordinata N; infine integriamo ancora la curva ottenuta collocando inizialmente la punta differenziale nel punto di ordinata N e la punta integrale in quello di ordinata P; abbiamo così infine una curva che nelle sue intersezioni coll'asse delle x, dà le radici reali dell'equazione data.

5. *Altre equazioni differenziali che possono integrarsi collo stesso strumento.* — Nello strumento quale lo abbiamo finora adoperato, il piano verticale della rotella D contiene la riga F. Ma sullo strumento da me fatto

costruire esiste un facile congegno, mediante il quale la rotella, pur conservando il suo centro sul piano verticale passante per F, può fissarsi inclinato col suo piano, di un angolo costante α al detto piano verticale, angolo misurabile su di un quadrante graduato fissato al perno verticale H.

Osservando che allora la differenza delle ordinate Q, y dei punti corrispondenti delle due curve, la differenziale e l'integrale, è la tangente trigonometrica di un angolo che è la somma (o la differenza) dell'angolo α e dell'angolo θ che la rotella fa coll'asse delle x, e ponendo

$$\operatorname{tg} \alpha = m \quad , \quad \operatorname{tg} \theta = y' \quad ,$$

si riconosce che l'equazione differenziale che si viene a integrare è in tal caso della forma

$$y = \frac{m + y'}{my' - 1} + Q \quad , \qquad (m = \text{cost.}) \tag{11}$$

che si riduce alla lineare (1) per $m = 0$.

Ma per tali altre equazioni più complicate, e per le applicazioni che vi si potranno riferire, sarà forse necessaria una trattazione speciale.

Chimica. — *Presenza dell'uranio in rocce italiane.* Nota del Socio R. Nasini e di F. Ageno.

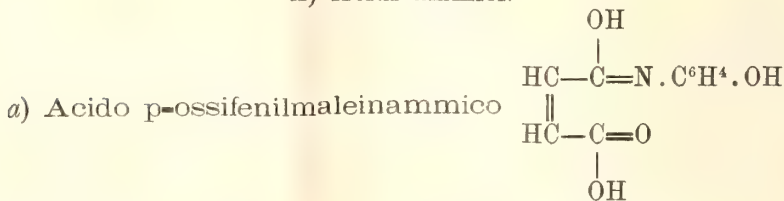
Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

Chimica. — *Derivati maleinici e fumarici di p-amminofenoli* [1]. Nota del Corrispondente Arnaldo Piutti.

Parte sperimentale [2].

A) Acidi ammici.

a) Acido p-ossifenilmaleinammico

```
          OH
          |
    HC—C=N.C⁶H⁴.OH
    ||
    HC—C=O
          |
          OH
```

Preparazione. — Mescolando, anche all'oscuro, soluzioni acetoniche di p-amminofenolo, ottenuto scomponendo il suo cloridrato coi carbonati o coi

[1] Lavoro eseguito nell'Istituto chimico-farmaceutico della R. Università di Napoli.

[2] La parte generale venne già pubblicata nel vol. XVII dei Rendiconti, pag. 635, Serie V.

bicarbonati alcalini, e di anidride maleica, si ottiene questo acido sempre colorato in bruno e mai di un bel giallo canarino come i corrispondenti derivati alchilici. Per ottenerlo tale bisogna procedere nel modo seguente:

La quantità che corrisponde ad un peso molecolare di anidride maleica (gr. 5) si scioglie nel benzolo anidro, in cui rimane indisciolto un po' di acido che accompagna quasi sempre l'anidride e la soluzione si filtra rapidamente in altra di solfito di p-amminofenolo (gr. 5-6), preparato di fresco per azione del solfito sodico sul cloridrato. Non occorre che tutto il solfito sia disciolto nell'acetone, poichè bisognerebbe a questo scopo impiegare una quantità eccessiva del solvente; anche se esso si trova in massima parte sospeso nella soluzione benzol-acetonica, finisce di sciogliersi colla prolungata ebollizione a ricadere e colla distillazione successiva al terzo, si ottiene un liquido limpido, colorato in giallo bruno, da cui col raffreddamento si depone l'acido maleinammico sotto forma di croste mammellonari o di rosette gialle pesanti, che si seccano nel vuoto e si conservano all'oscuro.

Proprietà. — Insolubile nell'acqua; pochissimo solubile, quasi insolubile nell'etere e nel benzolo; discretamente solubile, specialmente a caldo, nell'etere acetico, acetone e nell'alcool, da cui per evaporazione spontanea si depone in croste gialle, costituite da fini aghi, che fondono a 182°. Aggiungendo acqua calda alla soluzione alcoolica pure riscaldata, l'acido si depone col raffreddamento in prismetti giallo-verdastri, che imbruniscono alla luce. La soluzione acquoso-alcoolica trattata con qualche goccia di cloruro ferrico non dà, nè subito nè dopo molto tempo, alcuna colorazione.

Analisi:

I. Sostanza: gr. 0,2497; H^2O gr. 0,105; CO^2 = gr. 0,5301.

II. Sostanza: gr. 0,2048; trattata col metodo Kjeldahl fornì una quantità di NH^3 equivalente a cm³ 9,60 di $NaOH\ \frac{N}{10}$ = mgr. 13,44 di N.

III. Sostanza: gr. 0,2139; NH^3 equivalente a cm³ 11,1 di $NaOH\ \frac{N}{10}$ = = mgr. 15,54 di N. Da cui in 100 parti:

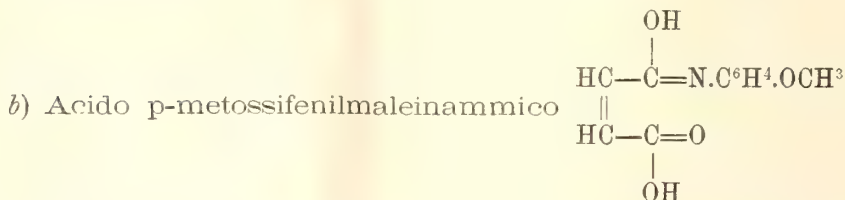
	Trovato			Calcolato per $C^{10}H^9NO^4$
	I	II	III	
C	57,89	—	—	57,97
H	4,67	—	—	4,35
N	—	6,56	6,70	6,76

Determinazione acidimetrica. — Si adopera come indicatore la fenolftaleina, ma anche con questa non si coglie esattamente il momento in cui avviene il cambiamento di colore.

Sostanza: gr. 0,2145; NaOH $\frac{N}{10}$ cm³ 10,8 = mgr. 43,2 di NaOH, da cui:

	Trovato	Calcolato
Equivalente di neutralizzazione . . .	198,6	207

b) Acido p-metossifenilmaleinammico

```
          OH
          |
     HC—C=N.C⁶H⁴.OCH³
     ||
     HC—C=O
          |
          OH
```

Preparazione. — Si depone, dopo qualche istante, sotto forma di un precipitato giallo-cromo, mescolando le soluzioni benzoliche di molecole uguali di anidride maleica (gr. 10, sciolti in gr. 100 di benzolo anidro) ed anisidina (gr. 12,55, sciolta in 150 gr. di benzolo anidro). Si nota un forte aumento di temperatura e durante l'aggiunta della soluzione benzolica dell'anidride in quella dell'amminofenolo si sviluppa una colorazione aranciata, che in breve scompare alla formazione del precipitato giallo. Questo si raccoglie alla pompa, si lava più volte con benzolo anidro e si scalda dai 60° ai 70°, sino a che non perde di peso. Rendimento 98,6 %.

Proprietà. — Insolubile nel benzolo anche all'ebollizione, si scioglie a caldo nell'alcool da cui cristallizza in piccoli aghi giallo-canarino, dicroici, splendenti o in lunghi prismi gialli dotati di pleocroismo giallo-verdastro poco deciso, aventi una estinzione obbliqua con angolo di circa 10°. Fondono dai 180° ai 181° in un liquido giallo da cui si sviluppano bolle gasose. Le soluzioni acquose forniscono col cloruro ferrico da principio una colorazione giallo-bruna che diventa a poco a poco violetta.

Analisi:

I. Gr. 0,2342 di sostanza, fornirono gr. 0,1068 di H^2O e gr. 0,5162 di CO^2.

II. Gr. 0,1992 dettero, col metodo Kjeldahl una quantità di NH^3 corrispondente a cm³ 9,05 di NaOH $\frac{N}{10}$ = mgr. 12,67 di N.

Ossia in 100 parti:

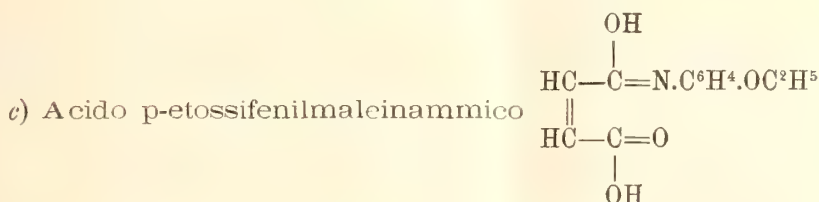
	Trovato I	Trovato II	Calcolato per $C^{11}H^{11}NO^4$
C	60,11	—	59,73
H	5,10	—	4,98
N	—	6,36	6,34

Determinazione acidimetrica. — Coll'indicatore fenolftalina: gr. 0,1931 di sostanza, richiesero 9,0 cm³ di Na OH $\frac{N}{10}$, corrispondente a gr. 0,036 di Na OH.

Da cui:

	Trovato	Calcolato
Equivalente di neutralizzazione . . .	214,5	221

c) Acido p-etossifenilmaleinammico

$$\begin{array}{l} \quad\;\; OH \\ \quad\;\;\, | \\ HC—C{=}N.C^6H^4.OC^2H^5 \\ \| \\ HC—C{=}O \\ \quad\;\;\, | \\ \quad\;\; OH \end{array}$$

Preparazione. — Si ottiene come l'acido precedente, con notevole sviluppo di calore, mescolando soluzioni benzoliche di uguali molecole dei componenti. Con gr. 10 di anidride maleica sciolta in 80 gr. di benzolo anidro e gr. 14,1 di fenetidina disciolta in 150 gr. di benzolo, si ottengono gr. 23.7 di prodotto, cioè il 98,3 % della quantità teorica. Questo prodotto, ripetutamente lavato con benzolo, fonde dai 181° ai 182° imbrunendo, ma piccole quantità d'impurezze ne abbassano notevolmente il punto di fusione.

Proprietà. — Insolubile nel benzolo e nell'acqua, poco solubile nell'etere; si scioglie bene a caldo nell'alcool, da cui cristallizza col raffreddamento in aghi gialli, sottilissimi, aggruppati a sfere, che occupano tutto il liquido per modo che si può capovolgere il bicchiere senza che fuoriesca. Può anche cristallizzare in lunghi prismi di un giallo-canarino, aggruppati a ciuffi, se la soluzione alcoolica si raffredda molto lentamente sotto una campana. Questi cristalli presentano un pleocroismo poco sensibile, estinzione inclinata formante un angolo di 19°-20°, uscita di una bissettrice con angolo degli assi ottici piuttosto grande. È ugualmente solubile nell'acetone, specie a caldo, e cristallizza da esso in mammelloni gialli formati da sottili aghi. La soluzione alcoolica dà col percloruro di ferro una colorazione giallo-bruna che a poco a poco diventa violetta, sino ad assumere una colorazione violetta intensa.

Analisi:

I. Sostanza: gr. 0,2298; CO^2 = gr. 0,5205; H^2O = gr. 0,1126.

II. Sostanza: gr. 0,2291; CO^2 = gr. 0,5149; H^2O = gr. 0,1184.

III. Determinazione dell'azoto col metodo Kjeldahl: sostanza gr. 0,2022. Iposolfito $\frac{N}{14}$ corrispondente all'eccesso di H^2SO^4 $\frac{N}{7}$ non saturato dall' NH^3 svolta dalla sostanza = cm³ 11,9 corrispondente a mgr. 11,9 di N.

Ossia in 100 parti:

	Trovato			Calcolato per $C^{12}H^{13}NO^4$
	I	II	III	
C	61,33	61,29	—	61,23
H	5,44	5,78	—	5,54
N	—	—	5,88	5,96

Determinazione acidimetrica. — Si esegue sciogliendo l'acido nell'alcol puro ed allungando con acqua sino ad incipiente intorbidamento. Indicatore fenolftaleina.

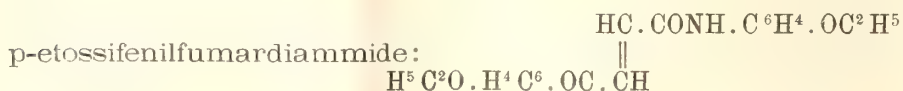
Sostanza: gr. 0,207; NaOH $\frac{N}{5}$ cm³ 4,65 = gr. 0,0372 di NaOH.

Da cui:

	Trovato	Calcolato
Equivalente di neutralizzazione . . .	222,5	235

Azione del calore sulla soluzione alcoolica.

Facendo bollire a ricadere, anche per diverse ore, la soluzione di questo acido (p. 4) nell'alcool a 96° (p. 100), dalla soluzione piuttosto bruna, con successive concentrazioni, si ottiene quasi tutto l'acido inalterato. Se invece la soluzione alcoolica si scalda in autoclave dai 140° ai 150°, per 5-6 ore, dal liquido, non molto colorato, si ricava il 10-12 % di una sostanza cristallizzata in minuti aghi bianchi, che fonde a 225° e che, mediante l'analisi, il peso molecolare ed il confronto con altra preparata direttamente per azione del calore sul fumarato acido di fenetidina, venne riconosciuta per:

p-etossifenilfumardiammide: $\begin{array}{l} HC.CONH.C^6H^4.OC^2H^5 \\ \| \\ H^5C^2O.H^4C^6.OC.CH \end{array}$

Infatti:

I. Gr. 0,1940 di sostanza fornirono gr. 0,485 di CO^2 e gr. 0,108 di H^2O.

II. Gr. 140 di sostanza scomposta col metodo di Dumas fornirono cm³ 9,4 di N a 16° e 768 mm., ossia a 0° e 760 mm. cm³ 8,97 corrispondenti a mgr. 11,217 di azoto.

Ossia in 100 parti:

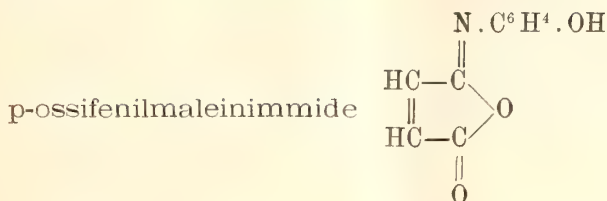
	Trovato		Calcolato per $C^{20}H^{27}N^2O^4$
	I	II	
C	68,18	—	67,80
H	6,18	—	6,22
N	—	8,01	7,96

Lo studio di questa diammide è rimandata al capitolo delle diammidi.

B) Immidi.

Asimmetriche.

p-ossifenilmaleinimmide

```
        N.C⁶H⁴.OH
          ||
      HC—C\
      ||    >O
      HC—C/
          ||
          O
```

Preparazione. — L'acido p-ossifenilmaleinammico, seccato a 100°, si addiziona con venti volte il suo peso di acetone anidro e sette volte il peso di cloruro di acetile e la miscela si scalda a ricadere a b. m., sino a che tutto è disciolto. Quindi nello stesso recipiente, mantenuto caldo, si fa passare una corrente di aria secca, sino a che, allontanati l'acetone, l'eccesso del cloruro di acetile ed i prodotti secondarî volatili che si formano nella reazione, ciò che richiede qualche ora, rimane un residuo bruno, cristallino, il quale disciolto a ricadere in poco alcool, depone col raffreddamento un prodotto gialletto che ricristallizzato un paio di volte dall'alcool si ottiene perfettamente bianco.

Proprietà. — Questa immide è quasi insolubile nell'acqua, tanto fredda che bollente, poco solubile nell'alcool freddo, molto nel bollente, da cui si depone col raffreddamento in cristallini aghiformi, riuniti a ciuffi o a rosette, che fondono dai 154° ai 155°.

Allungando la soluzione con acqua bollente non si intorbida, ma a freddo l'immide si depone in prismetti bianchi pesanti. Nell'etere freddo è poco solubile, un po' di più nel caldo: per lenta evaporazione del solvente rimane sotto forma di prismetti bianchi opachi. In modo analogo si comporta col tetracloruro e col solfuro di carbonio. Nel benzolo, etere acetico, acetone e cloroformio è invece molto solubile anche a freddo, specie in questi due ultimi solventi.

Analisi:

Determinazione dell'azoto (metodo di Kjeldahl). — Sostanza: gr. 0,2134; $H^2SO^4 \frac{N}{10}$ neutralizzato dall'ammoniaca sviluppata: cm³ 11,3 = mgr. 15,82 di azoto.

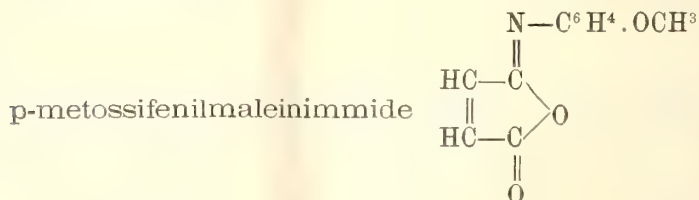
Ossia in 100 parti:

	Trovato	Calcolato per $C^{10}H^7NO^3$
N	741	7,40

Determinazione del peso molecolare (Metodo crioscopico; solvente : acido acetico, costante = 39).

Concentrazione	Abbassamento termometrico	Coefficiente di abbass. term.	Peso molecolare	
			trovato	calcolato
1,0187	0°,195	0,1914	203,7	189
1,3387	0°,260	0,1942	200,8	—

p-metossifenilmaleinimmide

```
         N—C⁶H⁴.OCH³
         ‖
     HC—C\
     ‖     >O
     HC—C/
         ‖
         O
```

Preparazione. — Gr. 5 di acido p-metossifenilmaleinammico secco si mantengono a b. m. a riflusso con gr. 36 di acetone e gr. 15 di cloruro di acetile sino a che la soluzione è completa: quindi scaldando a leggero calore in corrente di aria secca, si eliminano il solvente, i reagenti, ed i prodotti secondarî. Rimane così un residuo cristallino, colorato in verde.-scuro, che raccolto alla pompa e lavato con poco alcool, diventa perfettameute bianco.

Proprietà. — Insolubile o quasi nell'acqua fredda e bollente, poco solubile nell'alcool freddo, molto nel bollente, da cui col raffreddamento si rapprende in una massa di cristalli incolori, tubulari allungati, con estinzione retta. Aggiungendo alla soluzione alcoolica acqua bollente sino a che incomincia l'intorbidamento, l'immide si depone in una massa di piccoli aghi, fusibili a 145°-146°. Nell'etere è poco solubile a freddo, un po' più a caldo; egualmente si comporta col tetracloruro e col solfuro di carbonio, dai quali cristallizza in aghetti. Nel benzolo, etere acetico, acetone e cloroformio è solubilissimo anche a freddo e cristallizza da essi, in generale, meglio della immide precedente.

Analisi:

Determinazione dell'azoto (Metodo Kjeldahl). — Sostanza: gr. 0,2490; $H^2SO^4 \frac{N}{10}$ neutralizzato dall'ammoniaca prodotta: cm³ 12,1 = mgr. 16,94.

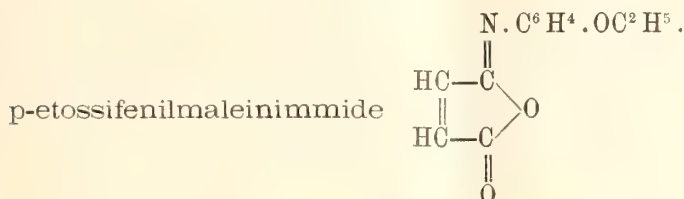
Ossia in 100 parti:

	Trovato	Calcolato per $C^{11}H^9NO^3$
N	6,78	6,89

Determinazione del peso molecolare (Metodo crioscopico). — Solvente acido acetico, costante = 39.

Concentrazione	Abbassamento termometrico	Coefficiente di abbass. term.	Peso molecolare	
			Trovato	Calcolato
1,088	0°,205	0,1849	210,9	203

p-etossifenilmaleinimmide

$$\begin{array}{l} \quad\quad N.C^6H^4.OC^2H^5. \\ \quad\quad \| \\ HC—C \\ \| \quad\quad \rangle O \\ HC—C \\ \quad\quad \| \\ \quad\quad O \end{array}$$

Preparazione. — L'acido p-etossifenilmaleinammico, ben polverato e secco, si fa bollire a ricadere a b. m. con 15 volte il suo peso di acetone e 5 volte il peso di cloruro di acetile. Esso si scioglie a caldo nella miscela con colorito giallo, che alla fine dell'operazione tende al bruno. Se la soluzione si lascia a sè per qualche ora, diventa verde e per trasparenza di un bel rosso rubino: conviene perciò, non appena cessato il riscaldamento, eliminare i prodotti volatili con aria calda e secca, e lasciare poi per qualche tempo il residuo sulla calce viva nel vuoto. Si ottiene così un prodotto cristallino appena colorato in gialletto, che lavato con alcool freddo e raccolto alla pompa, cristallizza dall'alcool bollente in aghetti bianchissimi. Il rendimento è di circa il 95 °/₀ della quantità teorica.

Sostituendo l'ossicloruro di fosforo al cloruro di acetile si ha un rendimento di appena il 60 °/₀, poichè l'acido p-etossifenilmaleinammico anidrizzandosi a temperatura più alta dà luogo a formazione di prodotti secondarî fortemente colorati. Ad ogni modo, anche in questo caso l'immide ottenuta ha gli stessi caratteri e la stessa composizione di quella preparata mediante il cloruro di acetile.

Proprietà. — Si presenta in cristalli incolori, allungati, tubulari, con estinzione retta. Con i solventi si comporta presso a poco come le due immidi precedenti. Un po' più solubile nell'acqua bollente; poco solubile nell'alcool freddo; molto nel caldo, da cui cristallizza in aghi di aspetto sericeo; nel solfuro e nel tetraclòruro di carbonio è anche poco solubile a freddo; più solubile a caldo, dalle quali soluzioni cristallizza in sfere composte da sottilissimi aghi. Si scioglie abbastanza nell'etere; moltissimo nell'acetone, benzolo, etere acetico e cloroformio. Fonde a 127°.

Analisi:

Anche in questa immide le determinazioni di carbonio dettero risultati sempre inferiori al calcolato (C = 36,66, 56,89, 56,93, 56,08, 56,62); mentre per l'idrogeno (H = 4,59, 5,00, 5,05, 5,07, 5,23) erano invece soddisfacenti.

Quantunque il modo di formazione da una sostanza analizzata e le proprietà non lasciassero dubbî sulla sua composizione, pure ho voluto (avendone di essa più grande quantità delle precedenti) sottoporla all'idrogenazione, nella quale avrebbe dovuto dare il derivato succinico, da me alcuni anni fa descritto [1]. Gr. 3 d'immide vennero perciò sciolti nell'alcool acquoso e addizionato con 20-25 volte il peso di amalgama di sodio al 5 %. Dopo due giorni il liquido alcalino venne precipitato con acido cloridrico e il deposito cristallino ottenuto, sciolto nell'alcool bollente e addizionato con acqua calda sino a intorbidamento, fornì larghe lamine splendenti di acido p-etossifenilsuccinammico, fusibile a 160°-161°, di cui gr. 0,258 fornirono nell'analisi gr. 0,1490 di H^2O e gr. 0,5750 di CO^2.

	Trovato	Calcolato per $C^{12}H^{15}NO^4$
C	60,77	61,18
H	6,45	6,33

Dalle acque madri dell'acido, concentrate a b. m. e seccate nel vuoto, l'alcool estrae l'immide p-etossifenilsuccinammica, che cristallizza dall'alcool in prismi fusibili dai 154° ai 155°, formata evidentemente per disidratazione dell'acido ottenuto [2].

Determinazione acidimetrica. — Gr. 0,8315 di sostanza richiesero per la saturazione c. c. 36 di $NaOH \frac{N}{10}$, corrisp. a mgr. 144 di NaOH (indic. tornasole).

	Trovato	Calcolato
Coefficiente di neutralizzazione . . .	231	237

Determinazione dell'azoto (Metodo Kjeldahl). — Gr. 0,211 di sostanza dettero l'NH^3 necessaria a saturare c.c. 9,2 di $H^2SO^4 \frac{N}{10}$, corrispondente a mgr. 12,91 di azoto.

Trovato	Calcolato per $C^{12}H^{11}NO^3$
6,11	6,45

Determinazione del peso molecolare (Metodo crioscopico, solvente: acido acetico, costante = 39).

Concentrazione	Abbassamento termometrico	Coefficiente di abbass. term.	Peso molecolare	
			Trovato	Calcolato
1,0805	0°,19	0°,1759	221,8	217
1,2105	0°,36	0°,1714	227,5	—

(1) Gazz. Chim. XXV, p. II, pag. 515.

(2) V. loc. cit. pag. 513.

Determinazione acidimetrica. — Gr. 0,269 di ac. p-etossifenilmaleinammico richiesero per la esatta neutralizzazione c.c. 12,4 di NaOH $\frac{N}{10}$, corrispondente a mgr. 49,6 di NaOH.

	Trovato	Calcolato
Coefficiente di neutralizzazione . . .	217	217

Azione degli alcali. — Non si scioglie nel carbonato sodico; nella soda acquosa si scioglie solo lentamente e l'acido cloridrico diluito precipita dalle soluzioni l'acido p-etossifenilmaleinammico da prima quasi bianco, ma che rapidamente diventa giallo. La soda alcoolica scioglie l'immide con colorito violetto intenso, che dopo poco scompare, precipitandosi il sale sodico dell'acido corrispondente all'immide. Per aggiunta di acido cloridrico alla soluzione alcoolica questa si colora in giallo e diluendo con acqua precipita l'acido p-etossifenilmaleinammico.

Azione degli acidi concentrati. — Scaldando l'immide con 50 volte il peso di acido cloridrico concentrato in tubo chiuso per un paio di ore a 150°, si ottiene un liquido giallo bruno che svaporato a b. m. cede all'acqua fredda del cloridrado di p-ammidofenolo che si riconosce scomponendolo con carbonato sodico e determinando punto di fusione e caratteri. La porzione insolubile nell'acqua fredda, cristallizzata dalla bollente, è costituita da acido fumarico sublimabile a 200° e che dà coll'idrato di bario il caratteristico fumarato.

Azione dell'etilato sodico. — All'etilato sodico preparato aggiungendo alcool assoluto al sodio polverizzato nello xilolo anidro, vennero aggiunti gr. 0,77 d'immide, agitato il tutto per due ore, indi precipitato con etere anidro, raccolto e lavato il prodotto nell'apparecchio altrove da me descritto [1]. Si presentava di color violetto roseo, alquanto solubile nell'alcool assoluto con colorazione violetta.

Analisi:

I. Gr. 0,1808 di sostanza fornirono (col metodo Kjeldahl) l'NH^3 necessaria a saturare c.c. 5,6 di H^2SO^4 $\frac{N}{10}$, ossia mgr. 7,86 di azoto.

II. Gr. 0,2301 di sostanza dettero l'NH^3 occorrente a saturare c.c. 7,7 di H^2SO^4 $\frac{N}{10}$, ossia mgr. 10,81 di azoto.

III. Gr. 0,2411 di sostanza, dettero gr. 0,5191 di CO^2 e gr. 0,1199 di H^2O.

	Trovato			Calcolato per $C^{14}H^{16}NO^4Na$
	I	I	III	
C	—	—	58,72	58,94
H	—	—	5,52	5,61
N	4,34	4,69	—	4,91

[1] V. Gazz. Chim., vol. XXXVI, p. II (1906), pag. 725.

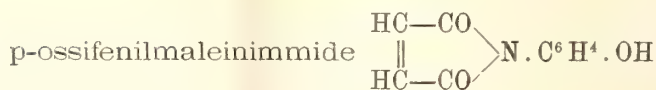
Trattando con la quantità calcolata di acido solforico il prodotto ottenuto per azione dell'etilato sodico, si ebbe una polvere rosso-bruna, che dette all'analisi i seguenti risultati:

I. Gr. 0,2210 di sostanza dettero (col metodo Kjeldahl) l' NH^3 corrispondente a mgr. 11,37 di azoto.

II. Gr. 0,2241 di sostanza dettero gr. 0,5224 di CO^2 e gr. 0,1270 di H^2O.

	Trovato I	Trovato II	Calcolato per $C^{14}H^{17}NO^4$
C	—	63,57	63,87
H	—	6,33	6,46
N	5,14	—	5,32

b) Immidi simmetriche.

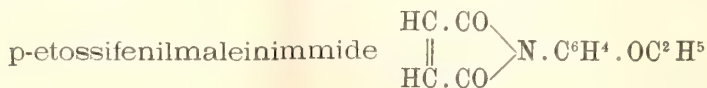
p-ossifenilmaleinimmide $\begin{matrix} HC—CO \\ \| \\ HC—CO \end{matrix} \rangle N.C^6H^4.OH$

Per quanti tentativi siano stati fatti per ottenere cogli indicati metodi questo derivato del p-amminofenolo, esso non si è potuto preparare. Si sono ottenuti invece i derivati alchilici seguenti:

p-metossifenilmaleinimmide $\begin{matrix} HC.CO \\ \| \\ HC.CO \end{matrix} \rangle N.C^6H^4.OCH^3$

Preparazione. — Si è preparata per azione dell'anidride fosforica sull'acido p-metossifenilmaleinammico sciolto in toluolo. Gr. uno dell'acido con gr. 6 di anidride fosforica e gr. 33 di toluolo secco si mantengono alla ebollizione, a ricadere, per circa tre ore. Il liquido separato per filtrazione vien distillato per scacciare il solvente ed il residuo, per cristallizzare dall'acetone e poi dall'etere, dà una sostanza gialla fusibile a 138°, ma che per ulteriore purificazione fonde invece a 148°,5.

Proprietà. — Si presenta in forma di aghetti sottilissimi e assai leggieri; accanto a questi però si trovano anche squammette di colore biancastro che fondono ad una temperatura un po' più bassa, 145°-146°, che corrisponde alla temperatura di fusione dell'immide p-metossifenilmaleica bianca, precedentemente descritta. Separati meccanicamente gli aghetti gialli, se ne determina il peso molecolare col metodo crioscopico, in soluzione di acido acetico:

Concentr.	Abbass. term.	Coeff. di abbass.	P. M. trovato	Calcolato per $C^{11}H^9O^3N$
0,613	0°12	0,1957	199,3	203,08

p-etossifenilmaleinimmide $\begin{matrix} HC.CO \\ \| \\ HC.CO \end{matrix} \rangle N.C^6H^4.OC^2H^5$

Preparazione. — Si ottiene tanto per sublimazione dell'acido ammico corrrispondente quanto per azione su di esso dell'anidride fosforica. Nel primo caso si operò in corrente di anidride carbonica secca per evitare resinificazioni, e la sublimazione cominciò a circa 145°. Il riscaldamento fu mantenuto per lungo tempo a 170°-180° e si ottenne un rendimento di gr. 0,25 a 0,45 di immide gialla sublimata per ogni grammo di acido. La stessa sostanza gialla col punto di fusione 134°-135° si ottiene anche per trattamento dell'acido ammico in soluzione di toluolo con anidride fosforica, scaldando a lungo a b. m. Essa cristallizza per concentrazione della soluzione toluolica, liberata dall'acido ammico che non ha reagito, medianteso luzione acquosa di carbonato sodico.

Proprietà. — Si presenta in aghetti gialli fusibili a 134°-135°. Esaminati al microscopio polarizzante tanto i cristalli ottenuti dall'immide sublimata, quanto quelli avuti per cristallizzazione dall'acido acetico dell'immide preparata per azione dell'anidride fosforica sull'acido ammico, presentano gli stessi caratteri. Sono tubulari o prismatici fortemente allungati con estinzione retta rispetto alla direzione d'allungamento, mostrano un intenso pleocroismo giallo-canarino, scuro nella direzione normale a quella d'allungamento e giallo-chiarissimo, quasi incoloro, nell'altra. È molto solubile nell'acido acetico, nell'etere, cloroformio, benzolo, xilolo ed etere acetico. Le soluzioni sono colorate in giallo e per lenta evaporazione abbandonano l'immide in cristalli gialli. Si scioglie a stento nell'idrato potassico acquoso od alcoolico, più facilmente a caldo, dando soluzioni pressochè incolori, dalle quali, mediante acido cloridrico, precipita l'acido ammico col punto di fusione 178°. Coll'etilato sodico si comporta diversamente dall'immide bianca, assumendo colorazione rossa poco intensa e sciogliendosi, dopo lunga agitazione, in un liquido giallo.

Analisi elementare:

I. Gr. 0,1844 di sostanza dettero gr. 0,4453 di CO^2 e gr. 0,0895 di H^2O.
II. Gr. 0,1858 di sostanza dettero c.c. 10,0 di azoto alla pressione di 760 mm. ed alla temperatura di 16°, cioè mgr. 11,97 di azoto.

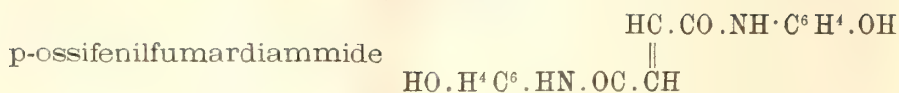
	Trovato		Calcolato per $C^{12}H^{11}NO^3$
	I	II	
C	65,86	—	63,32
H	5,30	—	5,43
N	—	6,44	6,25

Determinazione del peso molecolare. — Fu eseguita in soluzione di acido acetico.

	Concentr.	Abbass. term.	Coeff. di abbass.	P. M. trovato		P. M. calc.
I.	0,6731	0°,115	0,1708	228,3	media	217
II.	1,495	0°,263	0,1760	221,6	225	

C) **Diammidi.**

p-ossifenilfumardiammide

$$\begin{matrix} & HC.CO.NH\cdot C^6H^4.OH \\ & \| \\ HO.H^4C^6.HN.OC.CH & \end{matrix}$$

a) *Forma bianca*

Per prolungato riscaldamento intorno a 200° del fumarato acido di p-amminofenolo, in corrente di anidride carbonica, si ottiene una massa da cui per purificazione dall'alcool si ricava una sostanza bianchiccia che riscaldata imbrunisce verso 220° senza fondere nemmeno a 250°. Cristallizzata dall'acido acetico si separa nella forma gialla. L'analisi della sostanza bianca dà risultati corrispondenti alla formola della diammide p-ossifenilfumarica.

Analisi:

I. Gr. 0,2536 di sostanza dettero gr. 0,5999 di CO^2 e gr. 0,1060 di H^2O.

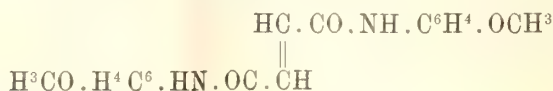
II. Gr. 0,1684 di sostanza trattati, col metodo Kjeldahl, dettero tanta ammoniaca da saturare c.c. 11,4 di $H^2SO^4\ \frac{N}{10}$.

	Trovato		Calcolato per $C^{16}H^{14}N^2O^4$
	I	II	
C	64,52	—	64,38
H	4,67	—	4,74
N	—	9,47	9,41

b) *Forma gialla.*

Venne ottenuta sciogliendo l'immide bianca nell'acido acetico e lasciandola cristallizzare da questo solvente. Presenta tutte le proprietà della corrispondente immide bianca, differendone solo per il colore.

p-metossifenilfumardiammide

$$\begin{matrix} & HC.CO.NH.C^6H^4.OCH^3 \\ & \| \\ H^3CO.H^4C^6.HN.OC.CH & \end{matrix}$$

a) *Forma bianca.*

Riscaldando in corrente di anidride carbonica il fumarato neutro di p-anisidina per più ore intorno a 200° sino a quasi completa fusione della massa, si ottiene un prodotto appena colorato che, ripreso con alcool, lascia indisciolta una sostanza biancastra. Questa, sciolta in molto alcool a ricadere, depone per raffreddamento una polvere bianca fusibile a 215°-216°.

La stessa diammide col punto di fusione 215°-216° fu ottenuta per azione a caldo dell'anidride maleica sulla p-anisidina senza solvente. Scal-

dando anidride maleica e p-anisidina nel rapporto di una molecola della prima per due della seconda, alla temperatura di circa 150° e per la durata di tre ore, si potè notare uno sviluppo di acqua nello stesso tempo che la massa si colorava in bruno. Ripresa questa con alcool, si ebbe la diammide bianca cristallina, fusibile a 216°.

Fu sperimentata anche l'azione del cloruro di fumarile sulla p-anisidina allo scopo di ottenere un prodotto corrispondente a quello sopra descritto o di arrivare contemporaneamente all'acido fumarammico, ma colle reazioni fatte non fu possibile averlo; si ottenne invece una piccola quantità dell'acido maleinammico corrispondente e sostanze gialle che presentavano talvolta un peso molecolare superiore a quello delle diammidi. La diammide, fusibile a 215°-216°, si mostra insolubile nell'acqua, quasi insolubile in etere ed in benzolo; poco solubile in alcool e cloroformio; facilmente solubile in acido acetico, dalle cui soluzioni, come pure da quelle di altri acidi grassi (propionico, butirrico, valerianico), si separa colorata in giallo, ma collo stesso punto di fusione e con la stessa solubilità della bianca. Tutte e due per azione a caldo di idrati alcalini liberano p-anisidina, ed analizzati dànno gli stessi risultati, corrispondenti alla formola della diammide p-metossifenilfumarica.

La diammide bianca, ottenuta per fusione dell'anidride maleica, coll'anisidina si presenta in tavolette esili, molto allungate, con splendore setaceo ed estinzione retta.

Analisi:

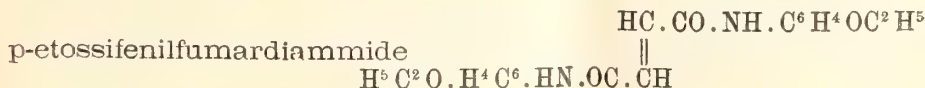
I. Gr. 0,1606 di sostanza dettero gr. 0,3906 di CO^2 e gr. 0,0844 di H^2O.
II. Gr. 0,2704 di sostanza, trattati col metodo di Kjeldahl, dettero tanta ammoniaca da saturare c.c. 23,10 di $H^2SO^4 \frac{N}{14}$, corrispondenti a mgr. 23,1 di azoto.

	Trovato I	Trovato II	Calcolato per $C^{18}H^{18}N^2O^4$
C	66,31	—	66,20
H	5,83	—	5,57
N	—	8,54	8,60

b) *Forma gialla.*

Si ottiene, come già si è accennato, per cristallizzazione dalle soluzioni della forma bianca negli acidi della serie grassa. Fonde alla stessa temperatura della bianca e ne differisce solo per il colore e per l'aspetto. Sembra infatti amorfa, ed anche al microscopio non si risolve in cristalli.

p-etossifenilfumardiammide

$$\begin{array}{l} HC.CO.NH.C^6H^4OC^2H^5 \\ \quad\quad\quad \| \\ H^5C^2O.H^4C^6.HN.OC.CH \end{array}$$

a) *Forma bianca.*

Analogamente alla precedente, la diammide p-etossifenilfumarica fu ottenuta tanto per riscaldamento del fumarato neutro, che per riscaldamento dell'anidride maleica con la p-fenetedina. Riscaldando in corrente di anidride carbonica il fumarato neutro di p-anisidina per più ore, alla temperatura di circa 150°, si osserva svolgimento di vapor d'acqua e rimane una massa un po' colorata che viene trattata a ricadere con poco alcool per asportare la massima parte delle sostanze resinose. Il prodotto, purificato per cristallizzazione dall'alcool bollente, si presenta sotto forma di una polvere bianca microcristallina fusibile a 223°. Il rendimento è del 60 %. La stessa diammide si ottiene scaldando l'anidride maleica e la p-fenetidina alla temperatura di 185°-200°, come pure scaldando in autoclave a circa 150° per quattro ore l'ac. p-etossifenilmaleinammico sciolto in alcool assoluto.

Presenta un aspetto terroso, ed al microscopio si risolve in una quantità di aghetti incolori ad estinzione retta. È insolubile in acqua ed etere, un po' solubile in alcool a caldo, nel benzolo e nel cloroformio; si scioglie molto facilmente in acido acetico colorando la soluzione in giallo-scuro. Da quest'ultima soluzione si separano piccolissime squamette gialle che hanno lo stesso punto di fusione della sostanza bianca e la stessa trasformazione avviene usando gli omologhi superiori dell'acido acetico, come pure triturando la diammide bianca in un mortaio; occorre qualche tempo perchè si manifesti il color giallo.

Analisi:

I. Gr. 0,2152 di sostanza dettero gr. 0,5314 di CO^2 e gr. 0,1174 di H^2O.

II. Gr. 0,2154 di sostanza, trattati col metodo Kjeldahl, diedero tanta ammoniaca da saturare c.c. 16,9 di $H^2SO^4 \frac{N}{14}$, corrispondenti a mgr. 16,9 di azoto.

	Trovato I	Trovato II	Calcolato per $C^{20}H^{22}N^2O^4$
C	67,35	—	67,74
H	6,10	—	6,27
N	—	7,67	7,93

b) *Forma gialla.*

La diammide gialla si ha ogni qualvolta si cristallizza la bianca sopra descritta dall'acido acetico o dai suoi omologhi. Fonde alla stessa temperatura della bianca e ne differisce soltanto per il colore e per l'aspetto, presentandosi in tavolette gialle a contorno irregolare e seghettato con vivo pleocroismo dall'incoloro al giallo-canarino.

Il cloruro di fumarile agisce sulla p-fenetidina in modo perfettamente analogo a quello già indicato per la p-anisidina.

Chimica. — *Ricerche sull'elio.* Memoria del Corrispondente A. Piutti.

Questo lavoro sarà pubblicato nei volumi delle Memorie.

Chimica. — *Sulla presenza dell'elio in minerali di recente formazione.* Nota del Corrispondente A. Piutti.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

Chimica-fisica. — *Ricerche chimico-fisiche sulla lente cristallina* (¹). Nota del Corrispondente Filippo Bottazzi e di Noé Scalinci.

XI. — Imbibizione della lente in acqua a diverse temperature, in acidi e in alcali.

Continuando le nostre ricerche sull'imbibizione della lente, abbiamo ora indagato l'influenza che su essa esercitano acidi diversi e, per ora, una sola base, la soda caustica, a diverse concentrazioni.

Abbiamo sempre adoperato lenti di cane, preparate nel modo detto nelle nostre precedenti Note. Il metodo d'indagine fu pure lo stesso, cioè quello delle pesate di precisione delle lente immersa nelle varie soluzioni, a intervalli noti.

Le cause d'errore, che nelle presenti ricerche possono render conto di qualche irregolarità nei risultati, sono le seguenti:

Le lenti hanno peso e volume, e quindi superficie, diversi a seconda della mole dell'animale (non è possibile lavorare sempre sopra lenti di cani dello stesso peso, in ricerche così numerose). Ora noi avevamo già avvertito (²) e Quagliariello (³) ha messo in chiaro l'influenza che la grandezza della superficie esercita sopra i processi che si svolgono nella lente cristallina. Ne segue che talora noi confrontiamo resultati, appartenenti a una stessa serie di ricerche, che, per esser stati ottenuti con lenti di peso diverso, non sarebbero fra loro confrontabili; che talora troviamo differenze o somiglianze, la cui causa sta nella differenza o eguaglianza di peso delle lenti rispettive. La temperatura esercita notevole influenza sui processi di imbibizione. Molte delle indagini precedenti sono state da noi fatte a temperatura costante. Ma per queste, circa l'azione degli acidi e degli alcali, che sarebbero state assai numerose, credemmo di fare a meno di tenere i vasi, contenenti i cristallini, nel termostato, al fine di rendere così più agevole e breve l'operazione delle successive pesate. Considerando però che la temperatura dell'ambiente in

(¹) Dal Laboratorio di Fisiologia sperimentale della R. Università di Napoli.
(²) Ved. Nota III, pag. 448-449. Questi Rendic., xvii, 8 nov. 1908.
(³) Questi Rendic., xviii, 17 ottobre 1909.

qualche mese dell'anno (febbraio) fu di 11°-13° C e in altri mesi (giugno-luglio) di 25°-26° C, e che tanta differenza di temperatura non può non modificare i resultati, abbiamo deciso d'ora in poi di sperimentare sempre, come prima, a temperatura costante. (Da alcuni dati che riferiremo appresso, però, si vedrà che grandi differenze non sono rilevabili fra l'imbibizione a quelle due temperature differenti). La principale causa d'errore però è la perdita di sostanza proteica da parte della lente durante l'immersione, e quindi la diminuzione di peso che la lente subisce. Avviene una vera estrazione delle lenti, non ostante l'integrità della capsula e la sua poca permeabilità per il colloide lenticolare. E la perdita di proteina, rilevabile dall'aspetto opalescente e talora schiumoso che assume il liquido, naturalmente varia a seconda della superficie della lente, della durata dell'esperimento, della natura e concentrazione delle soluzioni. Gli effetti, a riguardo delle variazioni di peso delle lenti, sono mascherati dalla grande assunzione d'acqua tutte le volte che l'imbibizione è di molto aumentata, e dalla perdita d'acqua quando avviene disimbibizione. Ma abbiamo già veduto [1] che le soluzioni di Na Cl di concentrazione superiore alla 0,2*n* producono tutte una disimbibizione della lente che è assai piccola in confronto colla imbibizione che vi provocano le soluzioni meno concentrate; ossia, che la lente è più disposta ad assumere acqua (nelle soluzioni meno concentrate) che a perderne (nelle più concentrate, rispetto alla 0,2*n* Na Cl). Quindi la diminuzione di peso per perdita di proteina è più che compensata, anzi resa trascurabile, nelle grandi imbibizioni; invece nelle disimbibizioni si addizionerebbe alla diminuzione di peso dipendente dalla perdita d'acqua. Ma sono per l'appunto le soluzioni saline ipertoniche quelle che, in generale, attenuano l'estrazione di sostanza proteica dagli organi che vi sono immersi; quindi la diminuzione di peso per perdita di sostanza può divenire anche in questo caso trascurabile.

È nelle soluzioni di Na OH che questa causa d'errore si fa maggiormente sentire. Siccome le soluzioni di Na OH, tanto più quanto più sono concentrate, esercitano una forte azione solvente sulla facoproteina, si comprende che l'estrazione di proteina che esse fanno è maggiore di quella che avviene per opera dell'acqua e delle soluzioni saline o acide. Inoltre, le soluzioni di Na OH determinano, come vedremo, il massimo grado d'imbibizione della lente, la quale perciò, non solo si rigonfia enormemente, ma anche si altera, si spappola con perdita notevole di sostanza. In alcuni casi, questa alterazione è tale che non si può più pesare la lente.

1. — *Imbibizione in acqua a temperature diverse.*

Pur essendoci occupati in modo speciale dell'imbibizione in acqua nella Nota III, abbiamo ripetuto alcuni esperimenti, dovendo noi prendere l'imbibizione in acqua come termine di confronto nello studio dell'imbibizione in soluzioni diluite di acidi e di soda caustica.

Gli esperimenti essendo stati fatti a diverse temperature, dai risultati raccolti nella seguente tabella XV possiamo trarre qualche conclusione circa l'influenza della temperatura sull'imbibizione in acqua.

[1] Nota VI, p. 335. Questi Rendiconti, XVIII, 4 aprile 1909.

Tabella XV. — *Imbibizione della lente in acqua.*

	I 2-VI-1908 T = 26° C	II 16-VI-1908 T = 26° C	III 24-VI-1908 T = 25° C	IV 25-VI-1908 T = 26° C	V 26-VII-1909 T = 27°,5 C	VI 8-I-1909 T = 11° C	VII 19-XII-1908 T = 13° C	VIII 22-XII-1908 T = 12°,5
				Peso della lente in grammi				
Normale. . .	0,450	0,391	0,309	0,330	0,445	0,420	0,422	0,426
Dopo ¼ d'ora	0,515	0,419	0,356	—	—	—	—	—
» ½ ora	0,531	0,430	0,382	0,473	0,523	0,479	0,488	0,480
» ¾ d'ora	0,539	0,432	0,384	—	—	—	—	—
» 1 ora	0,546	—	0,391	0,493	0,551	0,498	0,506	0,520
» 1 ½ ore	0,551	—	—	0,506	0,557	0,516	0,532	0,530
» 2 »	0,554	—	0,412	0,519	0,574	0,533	0,542	0,541
» 3 »	—	—	0,420	—	0,590	—	—	—
» 4 »	—	—	0,429	—	—	—	—	—
				Aumento percentuale del peso				
Dopo ¼ d'ora	14,44	7,16	15,21	—	—	—	—	—
» ½ ora	18,00	10,00	23,65	—	17,52	14,04	15,63	12,67
» ¾ d'ora	19,77	10,48	24,26	—	—	—	—	—
» 1 ora	21,33	—	26,53	—	23,82	18,57	19,90	20,06
» 1 ½ ore	22,44	—	—	—	25,16	22,85	26,06	24,43
» 2 »	23,00	—	33,62	—	28,90	26,90	28,43	26,90
» 3 »	—	—	35,92	—	32,58	—	—	—
» 4 »	—	—	39,12	—	—	—	—	—

Le curve della fig. 9 rappresentano i resultati degli esperimenti I, II, III e V fatti a temperatura relativamente alta (25°-27°, 5 C), e degli esperimenti VI, VII e VIII fatti a temperatura relativamente bassa (11°-13° C).

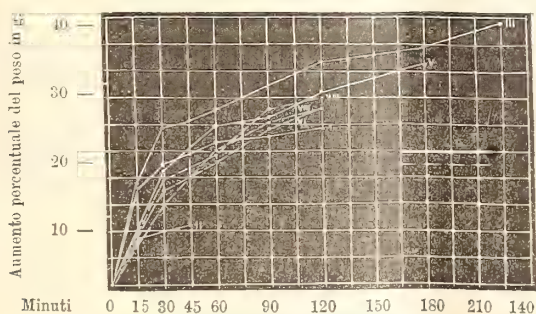



Fig. 9.

Osservando queste curve, si scorge che la forma loro è sufficientemente regolare e pressochè eguale per tutti gli esperimenti. Le curve si elevano dapprima rapidamente e poi sempre più lentamente.

La maggior parte dell'imbibizione avviene già nei primi 45 minuti; dopo, continua ancora (i nostri esperimenti comprendono solamente 4 ore), ma debolmente. Nell'esperimento II, l'imbibizione fu abnormemente piccola; ma siccome la curva è regolare, è lecito supporre un'alterazione peculiare (morbosa?) della lente: possiamo quindi non tener conto di essa. Considerando le altre sei, una cosa apparisce evidente, subito: che *la velocità d'imbibizione è maggiore alle temperature alte che alle basse;* infatti le curve I, III, e V si elevano più ripidamente delle curve VI, VII e VIII. Per quanto riguarda la *grandezza dell'imbibizione*, se la consideriamo alla fine della seconda ora d'immersione, vediamo che essa è pressochè eguale negli esperimenti VI, VII e VIII (basse temperature), minore che negli esperimenti III e V (alte temperature), maggiore che nell'esperimento I, sebbene anche questo fosse stato fatto a 26° C. Una grande differenza nella grandezza d'imbibizione, però, non esiste.

Considerata durante la prima ora dell'immersione, e per tutto il tempo dell'immersione nell'esperimento III, si vede che la grandezza della imbibizione è maggiore a temperatura alta che a temperatura più bassa.

La velocità e la grandezza dell'imbibizione debbono dipendere anche dalla grandezza della superficie e dal volume della lente; ma è necessario fare ricerche speciali per chiarire ciò. Noi possiamo per ora solamente dire che la grandezza dell'imbibizione fu maggiore negli esperimenti III e V in confronto con l'esperimento I, sebbene le lenti I e V avessero quasi lo stesso peso iniziale e questo fosse notevolmente superiore al peso della lente III. La velocità d'imbibizione nella prima mezz'ora, invece, fu maggiore negli esperimenti I e V (lenti più grosse) che nell'esperimento III (lente più piccola). Gli esperimenti fatti a basse temperature dettero resultati quasi identici, per quanto riguarda la velocità e la grandezza dell'imbibizione, forse perchè si trattava di lenti aventi quasi lo stesso peso.

Non sono rari però i casi, in cui lenti dello stesso peso immerse nello stesso liquido presentano notevoli differenze di velocità e di grandezza della imbibizione. Per giudicare queste irregolarità a noi manca però la cognizione d'un elemento, che non è meno importante perchè generalmente viene trascurato, quando si sperimenta sugli animali, che supponiamo sempre e tutti in perfetto stato iniziale di salute: vogliamo dire lo stato della lente.

2. — *Imbibizione in soluzioni di acidi e di Na OH variamente concentrate.*

Nella tabella XVI sono raccolti i risultati numerici delle ricerche sull'imbibizione della lente in soluzioni $\frac{n}{50}$, $\frac{n}{100}$, $\frac{n}{150}$ e $\frac{n}{200}$ di acido clori-

drico, solforico e acetico. Similmente, nelle due tabelle XVII e XVIII sono raccolti i dati numerici riguardanti l'imbibizione in soluzioni $\frac{n}{50}$, $\frac{n}{100}$, $\frac{n}{150}$, $\frac{n}{200}$ e $\frac{n}{300}$ di Na OH (per ora non abbiamo sperimentato con altre basi). Coi dati di queste tabelle sono state costruite le curve della fig. 10; e propriamente, nel seguente modo.

Abbiamo tracciato una curva dell'imbibizione in acqua (H_2O), perchè serva come termine di confronto; poi tre curve (quelle superiori) che corrispondono all'imbibizione in soluzioni rispettivamente $\frac{n}{100}$, $\frac{n}{150}$ e $\frac{n}{300}$ di Na OH; una curva corrispondente all'imbibizione in soluzione di H Cl $\frac{n}{100}$; finalmente le altre curve, quelle contrassegnate da HCl, H_2SO_4 e acido acetico non corrispondono propriamente ad alcuna delle concentrazioni reali usate, ma rappresentano ciascuna la media dei valori percentuali sperimentalmente trovati per ciascuno dei tre acidi, vale a dire corrispondono all'imbibizione della lente immersa in una soluzione ideale di concentrazione 0,0104 *g-eq*, che è il valore medio delle concentrazioni usate.

TABELLA XVI. — *Imbibizione della lente cristallina in soluzioni variamente concentrate di acidi diversi.*

Concentrazione:	ACIDO ACETICO				ACIDO SOLFORICO				(lenti dello stesso animale)		ACIDO CLORIDRICO				H^2O
	$\frac{n}{50}$	$\frac{n}{100}$	$\frac{n}{150}$	$\frac{n}{200}$	$\frac{n}{50}$	$\frac{n}{100}$	$\frac{n}{150}$	$\frac{n}{200}$	$\frac{n}{50}$	$\frac{n}{150}$	$\frac{n}{50}$	$\frac{n}{100}$	$\frac{n}{150}$	$\frac{n}{200}$	T = 27°,5 C
								Peso della lente in grammi							
Normale . .	0,436	0,437	0,531	0,528	0,363	0,364	0,418	0,417	0,453	0,454	0,455	0,413	0,458	0,411	0,445
Dopo 1/2 ora	0,496	0,490	0,581	0,583	0,418	0,412	0,468	0,456	0,490	0,512	0,583	0,535	0,474	0,482	0,523
» 1 »	0,518	0,510	0,593	0,606	0,435	0,429	0,485	0,466	0,493	0,522	0,636	0,597	0,612	0,506	0,551
» 1 1/2 ore	0,528	0,522	0,620	0,629	0,447	0,444	0,499	0,472	0,495	0,528	0,586	0,513	0,580	0,549	0,557
» 2 »	0,543	0,534	0,626	0,638	0,454	0,452	0,511	0,479	0,499	0,533	0,594	0,559	0,525	0,515	0,574
» 2 1/2 »	0,556	0,548	0,636	0,644	0,455	0,458	0,517	0,482	0,503	0,536	0,583	0,508	—	0,522	0,580
» 3 »	0,569	0,566	0,642	0,648	0,461	0,458	0,523	0,484	0,507	0,540	0,566	0,519	—	0,519	0,590
» 24 »	0,636	0,631	0,700	0,731	0,524	0,498	—	—	0,548	0,586	0,468	—	0,518	—	—
								Aumento percentuale del peso della lente							
Dopo 1/2 ora	13,76	12,13	9,41	10,41 (11,43)	15,15	13,18	11,96	9,32 (12,40)	8,16	12,77 (10,46)	28,13	29,53	25,32	17,03 (24,75)	17,53
» 1 »	18,80	16,70	11,67	12,87 (15,01)	19,83	17,85	16,01	11,75 (16,37)	8,83	14,97 (11,90)	39,78	44,44	33,62	23,11 (34,99)	23,82
» 1 1/2 ore	21,10	19,45	16,74	19,11 (19,10)	23,14	21,96	19,37	13,18 (19,41)	9,27	16,29 (12,78)	28,79	24,21	26,63	23,59 (25,80)	25,17
» 2 »	24,54	22,19	17,89	21,02 (21,66)	25,07	24,17	22,25	14,77 (24,06)	10,15	17,40 (13,77)	30,54	34,35	14,64	25,30 (26,46)	29,00
» 2 1/2 »	27,52	25,40	19,77	21,97 (23,66)	25,62	25,82	23,92	15,58 (22,73)	11,04	18,28 (14,66)	28,13	23,00	—	27,03 (26,05)	30,33
» 3 »	30,50	29,52	20,90	22,72 (25,91)	26,99	—	25,35	16,06 (22,80)	11,92	18,94 (15,43)	24,39	25,66	—	26,25 (26,43)	32,58
» 24 »	45,87	44,44	31,80	38,63 (40,18)	44,35	36,81	—	(—)	20,97	20,07 (20,52)	20,85	—	13,10	— (—)	—

Esaminando attentamente le Tabelle XVI, XVII e XVIII e le curve della fig. 10 resultano i seguenti fatti:

a) L'imbibizione della lente cristallina di cani in soluzioni di acido cloridrico e di soda caustica è maggiore di quella che avviene in acqua pura; e l'imbibizione in Na OH è maggiore di quella in HCl.

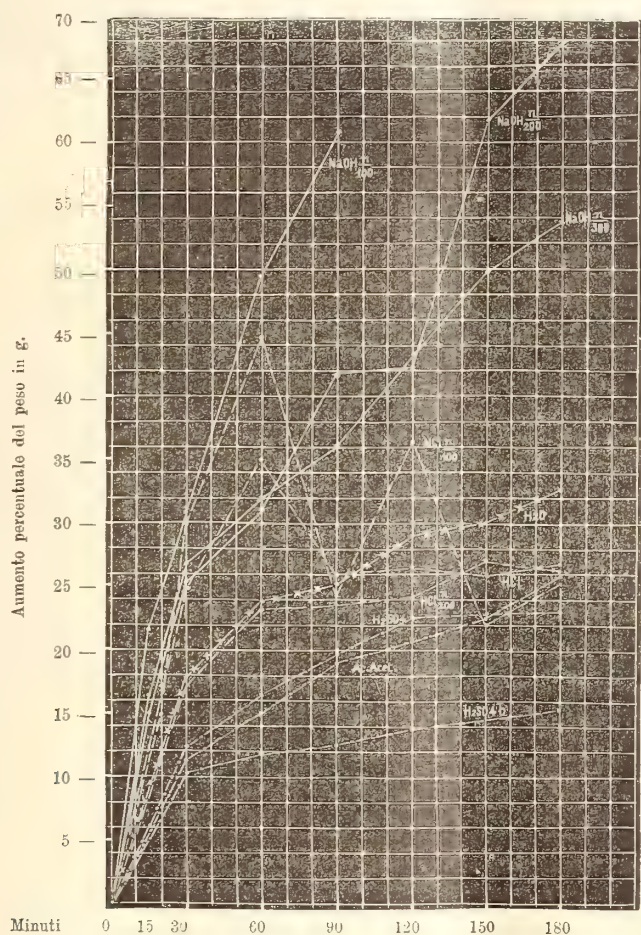



Fig. 10.

b) L'imbibizione in soluzioni di Na OH è tanto maggiore quanto maggiore è la concentrazione; in soluzioni di concentrazione superiore a $\frac{n}{100}$ non si può seguire per parecchio tempo l'aumento di peso della lente, perchè essa si spappola.

c) L'imbibizione in soluzioni acide aumenta pure coll'aumentare della concentrazione dell'acido; nella soluzione $\frac{n}{200}$ di HCl l'imbibizione è alquanto minore (entro le prime due ore) che in acqua pura; nella soluzione $\frac{n}{100}$ HCl, l'imbibizione è maggiore che in acqua;

d) Oltre alla concentrazione, la natura dell'acido influisce sulla grandezza dell'imbibizione. A parità di concentrazione, la lente s'imbeve più in soluzione di HCl che in soluzione di acido solforico o di acido acetico. L'imbibizione in soluzioni circa $\frac{n}{100}$ di questi due acidi, è minore di quella che avviene in acqua pura.

Nell'esperimento, al quale corrisponde la curva H_2SO_4 *bis*, la grandezza dell'imbibizione fu ancora minore che negli altri.

TABELLA XVII. — *Imbibizione comparativa della lente cristallina in alcali e in acqua* (le due lenti, in ciascun esperimento, sono dello stesso cane).

	8-I-1909 . T = 10°,5 C				19-XII-1908 . T = 13° C				22-XII-1908 . T = 12°,5 C			
	Soda $\frac{n}{10}$	Aumento percentuale del peso	Acqua	Aumento percentuale del peso	Soda $\frac{n}{150}$	Aumento percentuale del peso	Acqua	Aumento percentuale del peso	Soda $\frac{n}{200}$	Aumento percentuale del peso	Acqua	Aumento percentuale del peso
Peso della lente normale in gr.	0,419	—	0,420	—	0,421	—	0,422	—	0,430	—	0,426	—
" dopo $^1/_2$ ora	0,514	22,67	0,479	14,04	—	—	0,488	—	0,630	46,50	0,480	12,66
" " 1 "	0,554	32,21	0,498	18,57	0,530	25,89	0,506	19,90	0,637	48,13	0,520	20,06
" " 1 $^1/_2$ ore	0,641	53,70	0,516	22,85	0,555	31,82	0,532	26,06	—	—	0,530	24,17
" " 2 "	—	—	0,533	26,90	0,593	40,85	0,542	28,43	—	—	0,541	27,04
" " 2 $^1/_2$ "	—	—	—	—	0,621	49,88	0,552	30,80	—	—	—	—
" " 3 "	—	—	—	—	0,706	67,69	—	—	—	—	—	—

TABELLA XVIII. — *Imbibizione della lente cristallina in soluzioni di* NaOH.

CONCENTRAZIONE DELLA SOLUZIONE	Soluzione $\frac{n}{50}$			Soluzione $\frac{n}{100}$			Soluzione $\frac{n}{150}$		Soluzione $\frac{n}{200}$		Soluzione $\frac{n}{300}$		Comparazione di due lenti dello stesso cane: Soluzione $\frac{n}{200}$	Comparazione di due lenti dello stesso cane: Soluzione $\frac{n}{300}$
ESPERIMENTI	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII	XIII	XIV
Peso in gr. della lente normale	0,355	0,350	0,520	0,359	0,352	0,419	0,421	0,521	0,524	0,559	0,404	0,429	0,278	0,277
Peso della lente dopo 15′	—	0,468	0,634	—	0,427	0,514	—	0,598	—	—	—	—	0,332	0,322
» » $^1/_2$ ora	0,538	0,533	0,743	0,487	0,467	0,554	0,530	0,648	0,685	0,749	0,504	0,525	0,397	0,351
» » 1 »	—	—	—	0,574	0,524	0,641	0,555	0,711	0,758	0,767	0,534	0,558	0,449	0,370
» » 1 $^1/_2$ ore	—	—	0,848	0,596	0,561	—	0,593	0,746	0,768	0,861	0,546	0,570	—	0,387
» » 2 »	—	—	—	—	—	—	0,621	0,760	—	—	0,560	—	—	0,409
» » 2 $^1/_2$ »	—	—	—	—	—	—	0,706	—	—	—	—	—	—	0,418
» » 3 »	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,428
Aumento percentuale del peso della lente:														
Dopo $^1/_4$ ora	—	33,71	21,92	—	21,30	22,67	—	14,77	—	—	—	—	19,42	16,24
» $^1/_2$ »	51,54	51,54	42,83	35,66	32,38	32,21	25,80	24,30	30,72	34,15	24,72	22,37	42,80	27,70
» 1 »	—	—	—	59,88	48,86	52,98	31,82	36,46	44,65	37,37	32,10	30,07	61,41	33,50
» 1 $^1/_2$ ore	—	—	63,07	66,01	59,80	—	40,85	43,20	52,29	54,02	35,14	32,86	—	39,71
» 2 »	—	—	—	—	—	—	47,50	47,79	—	—	38,61	—	—	47,65
» 2 $^1/_2$ »	—	—	—	—	—	—	67,67	—	—	—	—	—	—	50,83
» 3 »	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	54,51

Siccome alle piccole concentrazioni da noi usate si può ammettere che tutti e tre gli acidi fossero interamente dissociati, per spiegare la differenza di grado dell'imbibizione bisogna ammettere un'azione specifica deprimente il processo d'imbibizione esercitata dagli anioni solforico ed acetico, in contrasto coll'azione agevolante degli H^+.

e) Verosimilmente lo stesso fatto osserveremo sperimentando con soluzioni di diverse basi [$NaOH$, KOH, $Ca(OH)_2$, $Ba(OH)_2$], dove l'azione agevolante degli anioni OH^- sarebbe modificata, senza dubbio depressa, dai cationi, in vario grado, secondo la natura e la valenza loro.

Facendo le medie di tutti i valori percentuali dell'aumento del peso delle lenti per ciascuna concentrazione di NaOH e per ciascun intervallo di tempo (durata dell'immersione), abbiamo composto la tabella XIX.

Tabella XIX.

Durata dell'immersione	Concentrazione delle soluzioni di NaOH				
	$\frac{n}{300}$ (0,0033)	$\frac{n}{200}$ (0,005)	$\frac{n}{150}$ (0,0075)	$\frac{n}{100}$ (0,01)	$\frac{n}{50}$ (0,02)
	Aumento percentuale medio del peso delle lenti.				
15′	16,24 %	19,42 %	14,77 %	21,48 %	27,81 %
30′	27,70 »	37,12 »	25,05 »	30,73 »	48,64 »
60′	31,89 »	47,89 »	31,36 »	48,48 »	—
90′	35,90 »	53,12 »	41,96 »	59,60 »	63,07 »
120′	43,13 »	—	42,07 »	—	—
150′	50,83 »	—	58,77 »	—	—
180′	54,51 »	—	67,69 »	—	—

Là dove mancano i valori dell'aumento percentuale del peso, le lenti erano talmente alterate da non potersi pesare.

Alcuni pochissimi valori eccessivamente aberranti sono stati soppressi nel calcolo delle medie per alterare il meno possibile la regolarità delle curve, che abbiamo tracciate nella fig. 11, segnando sull'ascissa le concentrazioni della soluzione di NaOH e sull'ordinata gli aumenti percentuali del peso delle lenti: ciascuna curva corrisponde a una durata d'immersione della lente nella rispettiva soluzione.

Da quest'altra piccola tabella XX, risulta poi evidente il fatto che, prese soluzioni equimolecolari $\left(\frac{n}{100}\right)$ di NaOH e di acidi acetico solforico

e cloridrico, e determinate le variazioni percentuali del peso delle lenti dopo mezz'ora e un'ora d'immersione in queste soluzioni e in acqua pura, gli aumenti in peso, ossia i valori dell'imbibizione, appariscono disposti nel seguente ordine:

Soluz. ac. acetico < *Soluz. ac. solforico* < Acqua < *Soluz. ac. cloridrico* < *Soluz. NaOH.*

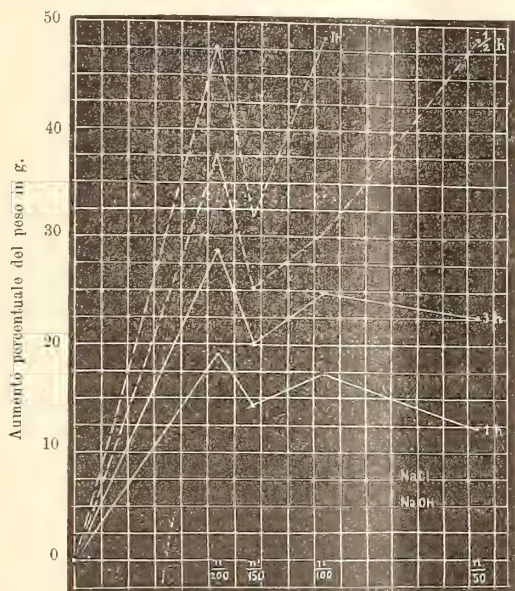



Fig. 11.

Tabella XX. — *Imbibizione comparativa della lente in acqua, in alcali e in acidi, dopo* $^1/_2$ *e dopo* 1 *ora d'immersione.*

Aumento percentuale del peso	Acqua	Soda $\frac{n}{100}$	Acido acetico $\frac{n}{100}$	Acido solforico $\frac{n}{100}$	Acido cloridrico $\frac{n}{100}$
Dopo $^1/_2$ ora . .	17,52	32,38	12.12	13,18	29,53
» 1 » . .	23,82	48,86	16,70	17,85	44,44

In altre parole, l'imbibizione in acqua sta, come abbiamo detto, di mezzo fra quella in acido acetico e solforico (che è minore) e quella in acido cloridrico e in NaOH (che è maggiore).

Esaminando le curve della fig. 11, resultano evidenti i seguenti fatti:

a) che col progredire della durata d'immersione in soluzione di NaOH, aumenta l'imbibizione della lente;

b) che, in corrispondenza della concentrazione $\frac{n}{150}$ le curve si abbassano verso l'ascissa, per poi di nuovo rimontare, tanto nel caso dell'imbibizione in NaOH quanto in quello dell'imbibizione in soluzione $\frac{n}{5}$ di NaCl.

Il primo fatto si comprende facilmente; del secondo, che si osserva anche nell'imbibizione in soluzioni di diversi sali alla stessa concentrazione $\frac{n}{5}$ (come si vedrà nella prossima Nota), non sappiamo renderci ragione.

I fenomeni rilevabili mediante l'ispezione delle lenti immerse in soluzioni acide o alcaline sono i seguenti:

Acido cloridrico. — Dopo 10-12 minuti d'immersione in tutte le lenti si osserva, qualunque sia la concentrazione della soluzione, sollevamento della capsula, specie da un lato, dove poi rimane sempre cospicuo. Più tardi, la capsula si affloscia. Le lenti rimangono sempre chiare nelle prime ore: ma dopo 24 ore presentano opacamento diffuso quelle immerse in soluzioni $\frac{n}{100}$ e $\frac{n}{50}$, opacamento a stella quelle immerse nelle altre soluzioni; le prime si presentano inoltre un poco spappolate lungo i raggi della stella.

Acido solforico. — Fino alla terza ora d'immersione non si osserva sollevamento della capsula, ma le lenti si presentano lievemente opache alla superficie, più opache ai poli. Dopo 24 ore, l'opacamento è diffuso su tutt'e due le facce, ma sempre più cospicuo ai poli, dove si osservano chiazze di color bianco-calce.

Non si vede sollevamento della capsula.

Acido acetico. — Alla fine della terza ora d'immersione non si osserva traccia di sollevamento della capsula, ma un tenue opacamento, specie all'equatore. Dopo 24 ore, piccolo sollevamento della capsula si osserva nelle lenti immerse in soluzioni $\frac{n}{100}$ e $\frac{n}{50}$, non in quelle immerse nelle soluzioni $\frac{n}{200}$ e $\frac{n}{150}$.

Soda caustica. — In tutte le soluzioni adoperate, la lente rimane trasparente per tutta la durata dell'immersione. Il sollevamento della capsula s'inizia sempre dopo pochi minuti (8′-12′), e rapidamente cresce fino alla rottura della capsula, la quale generalmente avviene prima di un'ora d'immersione nella soluzione $\frac{n}{50}$, dopo circa 2 ore nella soluzione $\frac{n}{100}$, dopo 2-3 ore nella soluzione $\frac{n}{150}$ o $\frac{n}{200}$; la capsula non si rompe affatto o solo dopo 24 ore, nella soluzione $\frac{n}{300}$. Il sollevamento avviene prima su una delle facce, che sembra essere l'anteriore, e poi sull'altra, e su quella è sempre, in seguito, più cospicuo.

Come si vede, non è l'acido che determina la più grande imbibizione (HCl) quello che produce opacamento della lente, bensì l'acido solforico e l'acido acetico; in altre parole il potere imbibente non va parallelamente alla forza degli acidi. L'opacamento prodotto dagli acidi è verosimilmente

effetto della precipitazione della facoproteina, che allo stato naturale è un colloide elettronegativo, il quale viene precipitato dagli H^+. Ma sappiamo che gli acidi precipitano la facoproteina finchè agiscono nella quantità necessaria e sufficiente a neutralizzare le sue cariche elettronegative; se la quantità dell'acido aumenta, però, il colloide precipitato torna a sciogliersi sotto forma di acidofacoproteina. Forse è in questo secondo processo che si manifesta la differenza fra i varî acidi; probabilmente, l'acido cloridrico ha il potere di trasformare più rapidamente la facoproteina alcalina in acida, e perciò non produce opacamento: mentre gli altri acidi, tanto più quanto più sono deboli, precipitano la facoproteina senza ridiscioglierla, o la ridisciolgono più difficilmente.

Il sollevamento della capsula è l'indice dell'imbibizione; quanto più alto è il grado dell'imbibizione raggiunto, tanto più cospicuo è il sollevamento della capsula e l'accumulo di liquido fra essa e il corpo del cristallino. Questo liquido è una soluzione di facoproteina, sempre limpidissima. Se la lente è immersa in alcali, è alcalifacoproteina; se è immersa in acqua pura è una soluziene della facoproteina naturale in pochissima acqua (l'acqua precipita la facoproteina solo quando agisce in grandissima quantità); se è immersa in soluzioni acide, sarà una soluzione di acidofacoproteina.

Poichè il massimo dell'imbibizione della lente è raggiunto nelle soluzioni alcaline, che non producono il minimo opacamento, vuol dire che questo, quando si verifica, non è effetto dell'imbibizione. Una cataratta da sola eccessiva imbibizione, senza disgregazione del tessuto, non esiste. Gli opacamenti sono prodotti dagli acidi (o dai sali acidi), perchè precipitano la facoproteina, e se agiscono in quantità tale da non ridiscioglierla, o se sono per loro natura tali da non ridiscioglierla facilmente, dopo averla precipitata.

Nel primo caso si può avere debole opacamento con forte imbibizione, nel secondo forte opacamento con debole imbibizione.

La forte imbibizione della lente in soluzioni di NaOH e di acidi forti è dovuta a una proprietà generale delle alcaliproteine e delle acidoproteine, sulla quale noi non possiamo qui insistere [1].

[1] Ved. Bottazzi, *Arch. di Fisiol.*, vol. VII (pubblicato in onore di G. Fano), 1909.

Meccanica. — *Sulla forma più generale delle equazioni della dinamica.* Nota del prof. P. Burgatti, presentata dal Socio V. Cerruti.

Riprendo le notazioni e le formule della mia Nota precedente, onde completare la trattazione del problema che mi era proposto.

Le (12') sono risolute rispetto alle derivate; si può con una semplice e nota trasformazione risolvere rispetto alle derivate anche le (12). Invero, poniamo

$$\frac{\partial T}{\partial u_r} = p_r \quad \text{e} \quad W = \sum_r p_r u_r - T \qquad (r = k+1, \ldots, 3n).$$

Si ha evidentemente

$$\delta W = \sum_r p_r \, \delta u_r + \sum_r u_r \, \delta p_r - \sum_r \frac{\partial T}{\partial u_r} \delta u_r - \\ - \sum_i \left(\frac{\partial T}{\partial x_i} \delta x_i + \frac{\partial T}{\partial y_i} \delta y_i + \frac{\partial T}{\partial z_i} \delta z_i \right) \\ = \sum_r u_r \, \delta p_r - \sum_i \left(\frac{\partial T}{\partial x_i} \delta x_i + \frac{\partial T}{\partial y_i} \delta y_i + \frac{\partial T}{\partial z_i} \delta z_i \right).$$

D'altra parte, pensando W espressa per le x, y, z e p, si trae

$$\delta W = \sum_r \frac{\partial W}{\partial p_r} \delta p_r + \sum_i \left(\frac{\partial W}{\partial x_i} \delta x_i + \frac{\partial W}{\partial y_i} \delta y_i + \frac{\partial W}{\partial z_i} \delta z_i \right);$$

che paragonata colla precedente dà

$$u_r = \frac{\partial W}{\partial p_r} \quad , \quad \frac{\partial T}{\partial x_i} = - \frac{\partial W}{\partial x_i} \quad \text{e analoghe};$$

talchè risulta ancora

$$P_r = - \sum_r \left(\frac{\partial W}{\partial x_i} \alpha_{ri} + \frac{\partial W}{\partial y_i} \beta_{ri} + \frac{\partial W}{\partial z_i} \gamma_{ri} \right) = - W_r.$$

Dopo ciò il sistema (12) (12') diventa

$$(13)\qquad \frac{dp_r}{dt}+W_r=U_r-\sum_s p_s \sum_l \frac{\partial W}{\partial p_l}\sum_j(\alpha_{lj}\,E^r_{sj}+\beta_{lj}\,F^r_{sj}+\gamma_{lj}\,G^r_{sj})$$

$$(13')\qquad \frac{dx_i}{dt}=\sum_s \alpha_{si}\frac{\partial W}{\partial p_s}\quad,\quad \frac{dy_i}{dt}=\sum_s \beta_{si}\frac{\partial W}{\partial p_s}\quad,\quad \frac{dz_i}{dt}=\sum_s \gamma_{si}\frac{\partial W}{\partial p_s}\;;$$

che ha la forma cercata.

Quando i vincoli, pur non dipendendo dal tempo, non sono olonomi, quali modificazioni subiscono l'equazioni trovate? In tal caso le (3) sono sostituite da equazioni del tipo

$$(14)\qquad \sum_i(a_{hi}\,x'_i+b_{hi}\,y'_i+c_{hi}\,z'_i)=\xi_h=0\qquad (h=1\,,2\,,\ldots,k)\;;$$

e allora

$$-N_r+\mathfrak{S}_r=\sum_h \frac{\partial T}{\partial \xi_h}\sum_l u_l\sum_j(\alpha_{lj}\,E^r_{hj}+\beta_{lj}\,F^r_{hj}+G^r_{hj})$$

non è più nulla, non essendo a_{hi}, b_{hi}, c_{hi} le derivate parziali d' una stessa funzione L_h. Per conseguenza nel 2° membro della (12) comparirà anche questa somma oltre quella già esistente [1]. Ma l'analogia di queste due somme permette di pensarle compendiate in una sola (quella già scritta in (12)); *onde si può dire che le* (12) *valgono in ogni caso*, salvo a dar loro la giusta interpretazione. E l' interpretazione è questa: Supponendo, per stare nel caso più generale, che vi siano alcuni vincoli olonomi e altri non olonomi, vi saranno k equazioni del tipo (3) (per esempio le prime k), k_1 equazioni del tipo (14) (le successive da $k+1$ a k_1), e le rimanenti (da k_1+1 a $3n$) equazioni di trasformazione del tipo (3'). Allora nelle (12) l' indice s va esteso prima da $3n$ a k_1+1 (diminuendolo), poi da k_1 a $k+1$ mutando $\frac{\partial T}{\partial u_s}$ in $\frac{\partial T}{\partial \xi_s}$; la rimanente somma da k a 1 essendo identicamente nulla. Il sistema (12) (12') risulta così formato di $6n-k_1$ equazione del prim'ordine con altrettante incognite [2].

Lo stesso dicasi, *mutatis mutandis*, pel sistema (13) (13').

I sistemi (12) (12') o (13) (13') contengono come caso particolare le ordinarie equazioni di Lagrange o di Hamilton, quelle di Boltzmann (dette

[1] È evidente che la somma contenente i moltiplicatori relativi ai vincoli non olonomi svanisce in virtù della (5) per $r=h$.

[2] È da notare che in $\frac{\partial T}{\partial \xi_s}$ compariscono la sole u, essendo nulle le ξ.

equazioni con le quasi-coordinate) e di altri. Per esempio, se $u_r = \frac{dq_r}{dt}$ $(r = k + 1 \ldots 3n)$ essendo le q funzioni delle x, y, z, le (3′) equivalgono a equazioni finite del tipo

$$F_r(x_1\, y_1\, z_1 \ldots x_n\, y_n\, z_n) = q_r\,;$$

e allora la somma che comparisce nei secondi membri delle (12) è nulla identicamente. Inoltre da queste e dalle (1) ricavando le x, y, z in funzione della q, si possono eliminare le x, y, z dalle (12). La P_r diventa uguale a $\frac{\partial T}{\partial q_r}$ e le (12′) risultano identicamente soddisfatte; talchè il sistema (12) (12′) del 1° ordine si riduce alle $3n - k$ equazioni del secondo ordine nelle q

$$\frac{d}{dt}\frac{\partial T}{\partial q'_r} - \frac{\partial T}{\partial q_r} = U_r\,.$$

È il modo più naturale di dedurre l'equazioni Lagrangiane, quando si voglia far vedere ch'esse valgono solo pei sistemi olonomi e per una speciale scelta di variabili.

Se solamente m delle (3′) equivalgono a equazioni del tipo (15), s'introdurranno le m variabili q in luogo di m coordinate cartesiane, e allora le (12) (12′) diventano un sistema misto di equazioni del primo e secondo ordine.

Abbiamo supposto finora i vincoli e i coefficienti delle (3′) indipendenti dal tempo. Nel caso opposto le (4) vanno sostituite dalle seguenti:

$$x'_i = a_i + \sum_s \alpha_{si}\, u_s \quad , \quad y'_i = b_i + \sum \beta_{si}\, u_s \quad , \quad z'_i = c_i + \sum_s \gamma_{si}\, u_s\,,$$

ove i coefficienti contengono esplicitamente il tempo. E allora è facile vedere, seguendo i ragionamenti fatti, che nei secondi membri delle (12) compariranno col segno di sottrazione anche le due somme

$$\sum_s \frac{\partial T}{\partial u_s} \sum_j (a_j\, E^r_{sj} + b_j\, P^r_{sj} + c_j\, G^r_{sj})\,,$$

$$\sum_s \frac{\partial T}{\partial u_s} \sum_j \left(\alpha_{ri}\frac{\partial a_{sj}}{\partial t} + \beta_{rj}\frac{\partial b_{sj}}{\partial t} + \gamma_{rj}\frac{\partial c_{sj}}{\partial t}\right);$$

la quale, nel caso dei sistemi non olonomi, vanno interpretate nel modo già indicato per l'altra somma contenuta nella (12).

Matematica. — *Nuove osservazioni sulla formula integrale di Fourier.* Nota del dott. L. ORLANDO, presentata dal Corrispondente A. DI LEGGE.

La formula integrale di Fourier, cioè la seguente formula

$$\psi(x) = \frac{1}{\pi}\int_0^\infty d\alpha \int_{-\infty}^{\infty} \psi(\lambda) \cos \alpha(\lambda - x)\, d\lambda\,, \tag{1}$$

è verificata quando $\psi(x)$ è una di quelle funzioni che si sogliono chiamare arbitrarie, perchè vincolate da condizioni poco restrittive.

Recentemente l'autorità del Pringsheim [1] ha richiamato l'attenzione degli studiosi sulle condizioni relative al modo di comportarsi di $\psi(x)$ per $x = \pm\infty$. Nel Riemann-Weber [2] figuravano le seguenti condizioni:

1) $\psi(x)$ ha in ogni finito intervallo un numero finito di massimi e di minimi (o anche non ne ha affatto);

2) l'integrale $\int_{-\infty}^{\infty} \frac{\psi(x)}{x}\, dx$ è convergente in modo assoluto.

Queste, che possiamo chiamare *condizioni all'infinito*, erano, con altre *condizioni al finito*, enunciate ivi come sufficienti perchè la formula (1) fosse valida.

La condizione 1) dice che se h è un arbitrario numero fisso, e se ξ è un numero che riguarderemo variabile, allora nell'intervallo $(\xi, \xi + h)$ è sempre contenuto un numero finito di massimi e di minimi, o anche nessuno. Essa non dice se, col tendere di ξ all'infinito, questo numero finito di massimi e di minimi (variabile con ξ) rimanga in limiti fissi o possa esorbitare da ogni limite.

Comunque sia, il Pringsheim infirma la dimostrazione del Riemann-Weber, facendo notare che essa si fonda sopra un equivoco.

Sulla scorta di questa critica e delle nuove idee ivi contenute, io dimostrai [3] che la (1) è valida quando valga la seguente condizione:

A) $\psi(x)$ tende a zero *in modo monotòno* per $x = \pm\infty$.

[1] V. la Nota *Ueber das Fouriersche Integraltheorem.* Jahresbericht der deutschen Math-Vereinigung, 1907.

[2] Partiellen Differentialgleichungen... ecc., vol. I.

[3] *Sulla formula integrale di Fourier.* Questi Rendiconti, ottobre 1908.

La sig.[na] G. Graziani [1] osserva che tale condizione si può estendere, che cioè la formula (1) è anche valida quando $\psi(x)$ è la somma di funzioni che verificano individualmente la A), e di un'altra funzione $R(x)$ che renda convergente in modo assoluto l'integrale $\int_{-\infty}^{\infty} R(x)\,dx$.

Supponiamo ora di considerare la funzione $\psi(x) = \frac{\sin x}{\sqrt{x}}$ per ogni x positivo, e poi $= 0$ per ogni x negativo e per $x = 0$. Potrà questa funzione essere rappresentata coll'integrale di Fourier? A questa domanda risponderebbero affermativamente le condizioni 1) e 2), se ne fosse dimostrata la sufficienza. Ma, avendo avuto occasione di dover dare una risposta sicura, pensai di ricorrere al calcolo diretto dell'integrale doppio

$$\int_0^{\infty} d\alpha \int_0^{\infty} \frac{\sin \lambda}{\sqrt{\lambda}} \cos \alpha(\lambda - x)\,d\lambda. \tag{2}$$

Sebbene la condizione che figurerà in fine del presente lavoro renda inutile questo sviluppo, credo tuttavia che non sarà male farne conoscere i particolari.

Vale intanto la formula

$$\sin \lambda \cos \alpha(\lambda - x) = \frac{\sin[(1+\alpha)\lambda - \alpha x] + \sin[(1-\alpha)\lambda + \alpha x]}{2}$$
$$= \frac{\sin(1+\alpha)\lambda \cos \alpha x - \cos(1+\alpha)\lambda \sin \alpha x +}{2}$$
$$\frac{+ \sin(1-\alpha)\lambda \cos \alpha x + \cos(1-\alpha)\lambda \sin \alpha x}{2}.$$

Dopo ciò, si ottiene per l'integrando (2) il valore

$$d\alpha \left(\cos \alpha x \int_0^{\infty} \frac{\sin(1+\alpha)\lambda}{2\sqrt{\lambda}}\,d\lambda - \sin \alpha x \int_0^{\infty} \frac{\cos(1+\alpha)\lambda}{2\sqrt{\lambda}}\,d\lambda \right.$$
$$\left. + \cos \alpha x \int_0^{\infty} \frac{\sin(1-\alpha)\lambda}{2\sqrt{\lambda}}\,d\lambda + \sin \alpha x \int_0^{\infty} \frac{\cos(1-\alpha)\lambda}{2\sqrt{\lambda}}\,d\lambda \right),$$

che terremo in questa forma per $\alpha < 1$, e scriveremo, invece, per $\alpha > 1$, in quest'altra:

$$d\alpha \left(\cos \alpha x \int_0^{\infty} \frac{\sin(1+\alpha)\lambda}{2\sqrt{\lambda}}\,d\lambda - \sin \alpha x \int_0^{\infty} \frac{\cos(1+\alpha)\lambda}{2\sqrt{\lambda}}\,d\lambda \right.$$
$$\left. - \cos \alpha x \int_0^{\infty} \frac{\sin(\alpha-1)\lambda}{2\sqrt{\lambda}}\,d\lambda + \sin \alpha x \int_0^{\infty} \frac{\cos(\alpha-1)\lambda}{2\sqrt{\lambda}}\,d\lambda \right).$$

Per $\alpha = 1$, è evidentemente inutile scegliere fra una forma e l'altra.

[1] *Sulla formula integrale di Fourier.* Questi Rendiconti, settembre 1909.

Valendoci ora delle formule

$$\int_0^\infty \sin k^2 z^2\, dz = \int_0^\infty \cos k^2 z^2\, dz = \frac{1}{2k}\sqrt{\frac{\pi}{2}}, \tag{3}$$

ben note ([1]), ed operando la sostituzione $\lambda = z^2$, noi troviamo, senza fare evidentemente nessuna eccezione per $\alpha = 1$, che l'integrale (2) ha il valore

$$\frac{1}{2}\sqrt{\frac{\pi}{2}}\left(\int_0^\infty \frac{\cos \alpha x}{\sqrt{1+\alpha}}\, d\alpha - \int_0^\infty \frac{\sin \alpha x}{\sqrt{1+\alpha}} + \int_0^1 \frac{\cos \alpha x}{\sqrt{1-\alpha}}\, d\alpha \right.$$
$$\left. + \int_0^1 \frac{\sin \alpha x}{\sqrt{1-\alpha}}\, d\alpha - \int_1^\infty \frac{\cos \alpha x}{\sqrt{\alpha - 1}}\, d\alpha + \int_1^\infty \frac{\sin \alpha x}{\sqrt{\alpha-1}}\, d\alpha\right).$$

Operiamo ora nei primi due di questi integrali la sostituzione $\beta = 1 + \alpha$, nei due successivi la sostituzione $\beta = 1 - \alpha$, e negli ultimi due la sostituzione $\beta = \alpha - 1$. Allora ci ridurremo alla seguente espressione:

$$\sqrt{\frac{\pi}{2}}\left(\int_0^\infty \frac{\cos(\beta-1)x}{2\sqrt{\beta}}\, d\beta - \int_0^\infty \frac{\sin(\beta-1)x}{2\sqrt{\beta}}\, d\beta \right.$$
$$\left. - \int_0^\infty \frac{\cos(\beta+1)x}{2\sqrt{\beta}}\, d\beta + \int_0^\infty \frac{\sin(\beta+1)x}{2\sqrt{\beta}}\, d\beta\right),$$

la quale, se sviluppiamo i numeratori, diventa

$$2\sqrt{\frac{\pi}{2}}\sin x\left(\int_0^\infty \frac{\sin \beta x}{2\sqrt{\beta}}\, d\beta + \int_0^\infty \frac{\cos \beta x}{2\sqrt{\beta}}\, d\beta\right).$$

La solita sostituzione, cioè $\beta = z^2$, ci fa trovare per le formule (3), l'espressione $\frac{\pi \sin x}{\sqrt{x}}$, uguale dunque all'integrale (2) per ogni x positivo; perciò per i valori positivi di x si potrà scrivere

$$\frac{\sin x}{\sqrt{x}} = \frac{1}{\pi}\int_0^\infty d\alpha \int_0^\infty \frac{\sin \lambda}{\sqrt{\lambda}} \cos \alpha(\lambda - x)\, d\lambda. \tag{4}$$

Questa formula mostra che alla funzione $= \frac{\sin x}{\sqrt{x}}$ per $x > 0$, ed $= 0$ per $x \leqq 0$, il teorema contenuto nella formula (1) è applicabile.

Ma il calcolo diretto, che abbiamo qui svolto per valutare l'integrale (2), per quanto facile, non lascia di essere fastidioso, e la (4) mostra che la condizione A) ed anche le condizioni della sig.$^{\text{na}}$ Graziani sono ben lontane dall'essere necessarie.

([1]) V. per esempio il citato libro di Riemann-Weber, vol. I, § 61, in fine.

Io darò una nuova condizione, che pur non essendo ancora tanto più generale delle precedenti da arrecare decisamente nuova luce sull'importante soggetto, estende tuttavia molto il campo delle funzioni alle quali si può applicare la formula (1).

Supponendo che $\varphi(x)$ sia una funzione tale da verificare la condizione A), consideriamo la funzione

$$\psi(x) = \varphi(x) \cos \varrho x , \tag{5}$$

dove ϱ denota un parametro arbitrario. Richiamiamo (per esempio dal Riemann-Weber) che la (1) è verificata quando valga la formula preliminare

$$\int_0^\infty d\alpha \int_c^\infty \psi(\lambda) \cos \alpha\lambda \, d\lambda = 0 \qquad (c > 0) , \tag{6}$$

e l'altra analoga fino a $-\infty$.

Nel caso di ψ data da (5), il primo membro della (6) diventa

$$\begin{aligned} &\int_0^\infty d\alpha \int_c^\infty \varphi(\lambda) \cos \varrho\lambda \cos \alpha\lambda \, d\lambda \\ &\qquad = \int_0^\infty d\alpha \int_c^\infty \psi(\lambda) \frac{\cos(\alpha+\varrho)\lambda + \cos(\alpha-\varrho)\lambda}{2} d\lambda \\ &= \frac{1}{2} \int_0^\infty d\alpha \int_c^\infty \varphi(\lambda) \cos(\alpha+\varrho)\lambda \, d\lambda = \frac{1}{2} \int_0^\infty d\alpha \int_c^\infty \varphi(\lambda) \cos(\alpha-\varrho)\lambda \, d\lambda . \end{aligned} \tag{7}$$

Se ora operiamo in questi integrali rispettivamente le due sostituzioni $\beta = \alpha + \varrho$, $\beta = \alpha - \varrho$, noi otteniamo

$$\frac{1}{2} \int_\rho^\infty d\beta \int_c^\infty \varphi(\lambda) \cos \beta\lambda \, d\lambda + \frac{1}{2} \int_{-\rho}^\infty d\beta \int_c^\infty \varphi(\lambda) \cos \beta\lambda \, d\lambda . \tag{8}$$

Osservando intanto che è

$$\int_0^\infty d\beta \int_c^\infty \varphi(\lambda) \cos \beta\lambda \, d\lambda = 0 , \tag{9}$$

perchè $\varphi(x)$ verifica la condizione A), ed osservando inoltre che si può scrivere

$$\int_0^\rho d\beta \int_c^\infty \varphi(\lambda) \cos \beta\lambda \, d\lambda = \int_{-\rho}^0 d\beta \int_c^\infty \varphi(\lambda) \cos \beta\lambda \, d\lambda ,$$

perchè basta mutare β in $-\beta$ per passare dall'uno all'altro di questi due integrali, noi otteniamo che per la funzione ψ data da (5) vale la formula preliminare (6); dunque tale funzione verifica la (1). In questo procedimento, noi, per giustificare la (6), ne abbiamo dedotto la (9); la possibilità evidente di eseguire il cammino inverso, scrivendo la (9) e poi passando alla

(8) ed alla (7), e da questa alla (6), vale a rendere legittimo questo procedimento. Cosa analoga può dirsi circa le deduzioni relative alla (4).

Ora consideriamo, al posto di (5), la funzione $\psi(x) = \varphi(x) \sin \varrho x$. Sostituendo nella (6), dovremo scrivere

$$\int_0^\infty d\alpha \int_c^\infty \varphi(\lambda) \frac{\sin(\varrho + \alpha)\lambda + \sin(\varrho - \alpha)\lambda}{2} d\lambda$$
$$= \frac{1}{2}\int_\varrho^\infty d\beta \int_c^\infty \varphi(\lambda) \sin \beta\lambda \, d\lambda + \frac{1}{2}\int_{-\infty}^\varrho d\beta \int_c^\infty \varphi(\lambda) \sin \beta\lambda \, d\lambda .$$

Osservando che i due integrali, estesi rispettivamente ai due intervalli (ϱ, ∞), $(-\infty, \varrho)$, si riuniscono in uno solo, esteso all'intervallo $(-\infty, \infty)$, e che poi si può scrivere $\left(\text{spezzandolo ancora in } \int_0^\infty \text{ e in } \int_{-\infty}^0\right)$

$$\int_0^\infty d\beta \int_c^\infty \varphi(\lambda) \sin \beta\lambda \, d\lambda + \int_\infty^0 d(-\beta) \int_c^\infty \varphi(\lambda) \sin(-\beta)\lambda \, d\lambda = 0 ,$$

otteniamo che la (6) vale anche per $\psi(\lambda) = \varphi(\lambda) \cos \varrho\lambda$, e che la (1) vale per $\psi(x) = \varphi(x) \cos \varrho x$.

Questa deduzione è subordinata all'esistenza dell'integrale

$$\int_0^\infty d\beta \int_c^\infty \varphi(\lambda) \sin \beta\lambda \, d\lambda ,$$

che si dimostra facilmente, con considerazioni perfettamente analoghe a quelle che nel mio citato lavoro mi servirono per dimostrare l'integrabilità, estesa a un intervallo infinito, della funzione $f(\alpha) = \int_c^\infty \psi(\lambda) \cos \alpha\lambda \, d\lambda$: credo inutile ora di ripeterle ancora.

Ciò che si è detto, rimane evidentemente valido anche se $\varphi(x)$ verifica le condizioni, alquanto più estese della A), indicate dalla sig.[na] Graziani. Riassumendo, si può dire: se $\varrho_1, \varrho_2, \ldots, \varrho_n$; $\sigma_1, \sigma_2, \ldots, \sigma_m$ sono parametri arbitrarî (non necessariamente distinti) se $\varphi_1(x), \varphi_2(x), \ldots . \varphi_n(x)$; $\theta_1(x)$, $\theta_2(x), \ldots, \theta_m(x)$ sono funzioni (non necessariamente distinte), che individualmente verificano la condizione A), e se $\mathrm{R}(x)$ rende convergente in modo assoluto l'integrale $\int_{-\infty}^\infty \mathrm{R}(x)\,dx$, allora la funzione

$$\psi(x) = \mathrm{R}(x) + \sum_{\nu=1}^{n} \varphi_\nu(x) \cos \varrho_\nu x + \sum_{\nu=1}^{m} \theta_\nu(x) \cos \sigma_\nu x \tag{10}$$

si può esprimere mediante la formula integrale di Fourier.

Rimane con ciò stabilita, per esempio, la (4), ma rimane anche, per esempio, stabilita la seguente formula

$$\frac{\sin x}{\log x} = \frac{1}{\pi} \int_0^\infty d\alpha \int_0^\infty \frac{\sin \lambda}{\log \lambda} \cos \alpha (\lambda - x) \, d\lambda \qquad (x > 0),$$

che non rientra nelle condizioni del Riemann-Weber.

Osserviamo che mediante la formula (10) si possono rappresentare, almeno in via approssimativa, moltissime funzioni.

Mineralogia — *Studi intorno a minerali sardi: alcune specie mineralogiche della provincia di Sassari* [1]. Nota del dott. Aurelio Serra, presentata dal Socio G. Struever.

Ulteriori ricerche sulla heulandite di colle Giargada (Villanova-Monteleone).

Allo scopo di precisare se debbano invocarsi differenze nella struttura molecolare per render ragione dell'innalzamento notevole riscontrato nell'angolo $110:1\bar{1}0$ della *heulandite* già da me esaminata cristallograficamente [2], oppure se debba questo considerarsi come funzione della composizione chimica, ho creduto opportuno eseguire l'analisi di parecchi cristalli, in cui l'angolo sopra citato presentava un'ampiezza di circa 47°. I risultati più sotto esposti rispondono alla seguente formula: $(Ca, Mg, Na, K)O . Al_2O_3 . SiO_2 + 5H_2O$.

SiO_2	61,12
Al_2O_3	15,61
CaO	6,04
MgO	0,53
Na_2O	2.23
K_2O	0,94
H_2O	14,32
	100,79

E' evidente come questi valori ottenuti si scostino alquanto da quelli della tipica *heulandite*, che riporto:

SiO_2	59,2
Al_2O_3	16,8
CaO	9,2
H_2O	14,8
	100,0

[1] Lavoro eseguito nell'Istituto di Mineralogia della R. Università di Sassari.

[2] Serra, *Studî intorno a minerali sardi: baritina di Bonvei (Mara) ed heulandite di colle Giuargada (Villanova-Monteleone)*. Rend. R. Acc. Lincei, 1909.

Riscontrandosi nei primi un tenore più elevato di SiO_2 e di ossidi che isomorficamente si sostituiscono a CaO, parrebbe che le differenze angolari così notevoli debbano dipendere da notevoli differenze di chimica composizione. Quantunque questo fatto di per sè non permetta di dare alle ricerche un valore estensivo, ulteriori confronti potranno stabilire se effettivamente siffatti mutamenti importino, nell'abito cristallografico, un determinato contributo di variazione angolare.

Mesolite di « Su Marralzu » (Osilo). — Mi fu dato rinvenire questo interessante giacimento nel settore S. O. di Osilo, nella regione « Su Marralzu ». La *mesolite* si trova in amigdale in una roccia andesitica iperstenico-augitica, in masse a struttura fibroso-raggiata: non è difficile riconoscere cristalli prismatici, le cui facce però non si prestano a misure goniometriche che attendibilmente permettano di classificarli. Onde la necessità di istituire ricerche chimiche, le quali stabiliscono che essi devono riferirsi alla specie indicata. Ecco i risultati percentuali ottenuti:

SiO_2	50,85
Al_2O_3	21,95
CaO	12,02
MgO	0,08
Na_2O	1,72
K_2O	tracce
H_2O	14,61
	101,23

Quarzo. — Nel giacimento di « Su Marralzu » si trova spesso assieme alla *mesolite* del *quarzo* che si può ritenere di formazione contemporanea.

Bei campioni di un colore violetto volgente al roseo si rinvengono nella località, poca discosta, di « San Valentino ».

I cristalli, dal lato cristallografico, non presentano niente di caratteristico essendovi le solite comunissime forme $(2\bar{1}\bar{1})$, (100), $(\bar{1}22)$.

Smithsonite della miniera « Sos Enattos » (Lula). — Gli esemplari da me esaminati furono raccolti in un filone costituito da blenda e galena a matrice di quarzo e siderite, nonchè di un po' di calcopirite e pirite. In certi campioni di blenda ho riscontrato uno strato gialliccio su cui talvolta si notano piccoli cristallini nei quali sembrano riconoscersi le forme (111) e (100): lo sviluppo limitato dei cristalli e la difficoltà di separarli non mi ha consentito di eseguire alcuna misura geometrica.

L'analisi chimica dello strato gialliccio, opportunamente scelto, mi ha fornito i seguenti risultati:

ZnO	62,60
FeO	1,22
CaO	1,53
CO_2	35,77
	101,12

Date le impurità del materiale, tale composizione si scosta alquanto da quello richiesto dalla formola $ZnCO_3$. Quel che a me pare soprattutto interessante, è di segnalare nella miniera « Sos Enattos » la presenza di questa specie, dovuta, come si rende palese, all'azione determinata dai carbonati nella soluzione dei sali di zinco, formatisi per lenti e graduali processi chimici.

Matematica. — *Sopra una formola generale nel Calcolo delle estensioni.* Nota di A. Del Re, presentata dal Socio V. Volterra.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

Fisica. — *Sull'uso del collettore elettrostatico ad acqua, di lord Kelvin, e sulla differenza di potenziale esterna fra un metallo ed una soluzione di un suo sale.* Nota di G. Guglielmo, presentata dal Socio P. Blaserna.

Cercando d'ottenere qualche indizio sul valore e l'ubicazione delle singole forze elettromotrici di una coppia voltaica, ho determinato anzitutto le differenze di potenziale apparenti od esterne (cioè nell'aria) fra le varie parti di una coppia Daniell comune e di una coppia Daniell con cloruri di zinco e di rame invece dei rispettivi solfati.

Sebbene queste determinazioni non abbian dato gli indizî cercati, credo tuttavia che i risultati possano avere qualche interesse. Mi sono servito per lo scopo suddetto del collettore ad acqua di lord Kelvin (che in questo caso potrebbe più propriamente chiamarsi esploratore dei potenziali nell'aria) che per lungo uso fattone, per esperienze di dimostrazione dell'elettricità di contatto, mi parve di uso molto facile e molto sicuro, almeno per esperienze che come le presenti non richiedevano grandissima precisione.

Sopra un treppiedino con piedi di ceralacca, ad oltre mezzo metro dal piano del tavolo era collocata una boccetta di circa mezzo litro, piena d'acqua, chiusa da una tappo con due fori, per uno dei quali passava e giungeva fino al fondo dell'acqua il ramo corto di un sifone rettangolare di vetro, il cui ramo lungo, provvisto di rubinetto alla sommità, terminava con un tratto affilato lungo due o tre centimetri. Nel tratto orizzontale (lungo da 15 a 20 cm.) del sifone era saldato un sottil filo di platino, difeso e fissato esternamente con parecchie spire di filo flessibile d'alluminio, il quale terminava con un uncino che veniva posto in comunicazione con una coppia di quadranti dell'elettrometro, mentre l'altra coppia di quadranti era permanentemente in comunicazione col suolo, ossia con un filo di rame saldato al rubinetto di ottone della condotta

d'acqua e quindi con quest'acqua fino alla sorgente. Stabilendo la comunicazione invece col tubo di scarico di piombo essa presumibilmente si estendeva fino al vicino mare.

Quando producevo l'efflusso dell'acqua nell'aria, p. es. soffiando per la tubulatura rimasta libera della boccetta, l'ago deviava indicando un potenziale positivo di circa 0,2 Volt, che per condizioni immutate rimaneva pure lungamente immutato.

Feci uso di un elettrometro Dolezalek della *Cambridge Scientific Instruments Company*; anche colla sospensione di filo di quarzo più spesso (9 μ) esso era troppo sensibile (350/2000 millimetri per 1 Volt, essendo 8 Volt la carica dell'ago) quindi molto lento, fors'anche per deformazione degli uncini e instabilità dell'ago; occorrevano circa cinque minuti perchè l'ago assumesse abbastanza stabilmente una posizione di equilibrio, pur tuttavia rinnovata l'osservazione, dopo un quarto d'ora era osservabile un ulteriore lieve spostamento dell'ago, dimodochè l'utile della aperiodicità era illusorio o negativo. La carica dell'ago data da 4 Grenet con un polo a zero, era sempre di tal segno che un potenziale positivo del collettore produceva una deviazione positiva.

Poichè è noto che la formazione di goccie produce ionizzazione ed elettrizzazione dell'aria, è da chiedersi anzitutto se il potenziale assunto dal collettore durante l'efflusso rimanga abbastanza costante per un tempo abbastanza lungo, oppure se vada progressivamente variando. Per assicurarmi di ciò, disposi l'orifizio del collettore nel mezzo di un tubo di zinco, verticale, di 4 cm. di diametro, 12 cm. d'altezza, in comunicazione col suolo suddetto. Nella seguente tabella sono riferite le posizioni (finali) dell'ago in una serie di esperienze durata oltre quattro ore; nella prima linea è indicata l'ora, nella sottostante la posizione corrispondente dell'ago. Con 0 e D sono indicate le posizioni dell'ago quando la coppia di quadranti esploratrice era in comunicazione diretta col suolo o col polo positivo di una Daniell di cui l'altro polo era a zero. Una linea verticale semplice separa osservazioni fatte dopo interrotto l'efflusso mediante il rubinetto per 1 minuto, così al 20° minuto lessi 654; chiusi il rubinetto per un minuto; riaprii, ed al 30° minuto lessi 660. La doppia linea accenna ad una interruzione più lunga. La chiusura del rubinetto faceva diminuire la deviazione, forse per lo strofinìo grasso e vetro su acqua.

0',0	10' D	20'	30'	40'	50'	100'	120'	125' D	275'	280 D	0
359	734	654	660	661	661	658	650	729	623	693	363

Risulta che il potenziale dell'ago rimane per molto tempo costante, specialmente se si tien conto che la deviazione prodotta da una Daniell andava lentamente decrescendo per la perdita della carica dell'ago (la qual carica non volli rinnovare temendo uno spostamento dello zero).

Risultati poco diversi, ma più irregolari, ottenni con un collettore sprovvisto di rubinetto, o con due collettori pure sprovvisti di robinetto in comunicazione ciascuno con una coppia di quadranti; la produzione e l'interruzione dell'efflusso era prodotta ogni volta soffiando o aspirando aria nella boccetta e la perturbazione prodotta nell'acqua o la modificazione dell'efflusso producevano una variazione apprezzabile e talvolta notevole del potenziale indicato dall'ago.

È da chiedersi inoltre se il potenziale del collettore sia esattamente quello dell'aria adiacente alla vena liquida, e per conoscere ciò circondai l'orifizio del collettore con un tubo di carta da filtro, delle suddette dimensioni, bagnato con acqua che era messa in comunicazione coll'altra coppia di quadranti e quindi col suolo, mediante un filo di platino di quello stesso usato nel collettore. In tali condizioni i quadranti sono congiunti (o separati) dalla serie di contatti: ottone, platino, acqua del collettore, aria adiacente alla vena, aria adiacente alla carta bagnata, acqua della carta, platino, ottone; la qual serie, per ragioni di simmetria, produrrebbe una differenza di potenziale nulla (quale si otterrebbe ponendo le due coppie di quadranti in comunicazione con un filo metallico), qualora la produzione delle goccie non desse origine ad uno speciale potenziale.

Invece l'elettrometro accusava un potenziale positivo, che era costante in ciascuna serie di esperienze (per condizioni immutate) ma variava da 0,15 a 0,35 Volt in serie diverse e che era dovuto alla produzione delle goccie e fors'anche ad una diversità della differenza di potenziale fra l'acqua e l'aria secondo che la superficie dell'acqua era rinnovata o no. In alcune esperienze (ma non sempre) si manifestò una sensibile variazione del potenziale suddetto allorchè veniva ribagnata la carta facendovi arrivare un getto d'acqua con una pipetta; forse si sarebbe ottenuta una maggior costanza (conforme alla teoria di Nernst), usando una soluzione diluita di un sale di platino invece d'acqua pura. Risultati poco diversi ottenni usando zinco o bacchette di carbone da luce elettrica invece del platino per mettere l'acqua del collettore e quella del tubo di carta in comunicazione coi rispettivi quadranti.

Si potrebbe altresì dubitare che effluendo l'acqua a goccie in un tubo di zinco si stabilisca fra essa acqua e lo zinco la stessa differenza di potenziale come se fossero a contatto, ma l'esperienza dimostrò che ciò non avviene.

Finalmente facendo effluire l'acqua in un tubo di zinco oppure in un tubo di rame, e facendo variare il potenziale del tubo di ± 1, oppure ± 2 Volt, cioè ponendo questo tubo in comunicazione prima col suolo, poi con un polo di un campione di Volt o d'una Grenet di cui l'altro polo era in comunicazione col suolo, ottenni nel collettore e nell'elettrometro la stessa variazione di potenziale come se la coppia fosse stata applicata direttamente all'elettrometro. Ebbi ripetute occasioni di verificare sia all'inizio sia nel

corso delle esperienze questo fatto, che d'altronde era già stato dimostrato da Exner e Tuma pel collettore a mercurio.

L'uso del collettore mi parve quindi del tutto giustificato, tuttavia mi limitai a misurare sempre differenze di potenziale (per evitare le possibili variazioni del valore del potenziale proprio del collettore), evitando per quanto era possibile, durante la misura dei due termini di ciascuna differenza, di perturbare menomamente il collettore e di sospendere e ristabilire l'efflusso, ed avendo cura inoltre di ripetere molte volte alternativamente la misura di essi termini.

Per determinare la differenza di potenziale esterna fra lo zinco ed una soluzione decinormale di cloruro di zinco puro, feci uso di un tubo di zinco di 4 cm. di diametro, 9 d'altezza, formato da una lamina curvata, non saldata, provvista di un appendice ripiegata che dava modo di tener facilmente il tubo con una pinza, di disporlo in comunicazione col suolo e disporlo verticalmente. Sulla parte inferiore di questo tubo era avvolto e fissato con una legatura un tubo, di vari strati di carta da filtro, di 4 cm. di diametro, la cui parte libera scoperta internamente dallo zinco era alta 12 cm.

Essendo disposto a conveniente altezza il collettore e reso verticale il tubo d'efflusso, essendo preparato il sostegno pel doppio tubo di zinco e carta, immergevo questa fin presso allo zinco nella soluziono di cloruro e con una pipetta bagnavo all'esterno anche la parte sporgente, e dopo fissavo il doppio tubo nel sostegno in modo che fosse verticale e che l'orifizio del tubo d'efflusso si trovasse poco al disotto dell'orlo del tubo di zinco, sul quale collocavo, a modo di coperchio, un disco di zinco, fèsso radialmente, per lasciar posto al tubo di efflusso, ed un'altra lamina, pure di zinco, in modo che la vena si risolvesse in goccie in uno spazio chiuso quasi dappertutto da zinco, pur rimanendo isolato il tubo del collettore.

Producevo l'efflusso mentre le due coppie di quadranti erano messe in comunicazione fra loro e quindi col suolo, per evitare all'ago gli sbalzi di potenziale che talora si producono all'inizio, quindi toglievo questa comunicazione di modo che, una coppia di quadranti comunicava col collettore, l'altra col suolo, ed andavo ad osservare la posizione dell'ago. Allorchè questa era per varii minuti costante, senza interrompere l'efflusso, evitando di toccare il collettore, toglievo il coperchio di zinco suddetto e sollevavo il doppio tubo, in modo che l'orifizio della vena venisse a trovarsi all'incirca a metà altezza del tubo di carta bagnata ed andavo ad osservare la nuova posizione dell'ago, mentre nel collettore niente avevo cambiato fuorchè il potenziale dell'aria attorno alla vena. Quando la posizione dell'ago era per varî minuti costante, la notavo, riabbassavo il doppio tubo alla posizione di prima, ricollocavo il coperchio di zinco ed osservavo nuovamente la posizione dell'ago, e così di seguito. Credo utile riferire i singoli risultati di una serie di esperienze; nella seguente tabella, in prima linea è indicata l'ora della osservazione;

nella seconda il corpo di cui si esplora il potenziale esterno, indicando con Zn_0 lo zinco in communicazione col suolo e con $Zn\,Cl_2$ la soluzione; nella terza linea trovasi la posizione finale dell'ago quale era nell'ora indicata in prima linea.

X 30^m	42^m	47^m	XI 4^m	XI 6^m
Zero	+ Daniell	Zero	Zn_0	$Zn\,Cl_2$
362	676	364	597	fuori scala
XI 9^m	13^m	19^m	22^m	29^m
$Zn\,Cl_2$	Zn_0	$Zn\,Cl_2$	Zn_0	Zero
639	469	642	471	231

Separato il tubo di zinco da quello di carta (ciò che era agevolato dall'elasticità della lamina di zinco), amalgamai, con un pennello imbevuto di soluzione di solfato mercurico nell'acido solforico diluito, quella parte esterna della superficie dello zinco che era a contatto col tubo di carta bagnata, rimisi questo al posto di prima e ripetei la determinazione; ottenni così:

XI 41	46	53	XII 0
Zn_0'	$Zn\,Cl_2$	Zn_0'	Zero
466,5	632,5	467	229

Finalmente tolta di nuovo la carta amalgamai tutta la superficie interna ed esterna del tubo di zinco, rimisi a posto la carta e ripetei la determinazione ottenendo i seguenti risultati:

XII 21	27	33	38	42	53	XIII 0	15
Zn_0''	$Zn\,Cl_2$	Zn_0''	$Zn\,Cl_2$	Zn_0''	Zero	+ Dan.	Zero
594	621	597,5	621	598	238	525,5	238

Riassumendo ed indicando con V il potenziale, risulta:

$$V(Zn\,Cl_2) - V(Zn\;) = 0{,}56\ D$$
$$\text{»} \qquad - V(Zn') = 0{,}55$$
$$\text{»} \qquad - V(Zn'') = 0{,}083.$$

Da queste esperienze risulta anzitutto che la differenza fra i potenziali esterni è un indizio molto fallace di quella fra i potenziali interni, difatti, mentre questa non cambia quasi affatto coll'amalgamar lo zinco, come dimostrano i primi due valori, quella cambia notevolmente come dimostra il 3° valore.

In successive esperienze con zinco pulito con maggior cura, ottenni:

$$V(Zn\,Cl_2) - V(Zn_0) = 0{,}30 \ ; \ V(Zn\,Cl_2) - V(Zn_0') = 0{,}35\,;$$
$$V(Zn\,Cl_2) - V(Zn_0'') = 0{,}11\,.$$

Valori non molto diversi ottenni con una soluzione centinormale di solfato di zinco invece di quella di cloruro, cioè: $V(SO_4\,Zn) - V($Zn amalgamato$) = 0{,}097$.

Ripetei le stesse esperienze con un tubo di rame ed un tubo di carta bagnato con soluzione decinormale di solfato di rame, ed ottenni:

$$V(Cn\ Cl_2) - V(Cu_0 \text{ non pulito}) = 0{,}111$$
$$\text{"} \quad - V(Cu_0 \text{ smerigliato}) = 0{,}070$$
$$\text{"} \quad - V(Cu_0 \text{ elettrolitico}) = 0{,}062$$
$$V(SO_4\ Cn) - V(Cu_0 \text{ elettrolitico}) = 0{,}074$$

Non v'è dubbio che dei valori ottenuti per lo zinco siano da ammettere quelli relativi allo zinco amalgamato che sono concordi, mentre i valori ottenuti collo zinco comune variano avvicinandosi ai primi quando aumenta il grado di pulitura, e forse coinciderebbero con essi se si usasse zinco puro non amalgamato ma piallato o profondamente raschiato di recente.

Risulta dunque che fra l'aria adiacente allo zinco od al rame, e la soluzione a contatto con essi esiste una differenza di potenziale molto piccola (inferiore a 0,1 Volt) quindi, se la differenza di potenziale fra la soluzione e l'aria ad essa adiacente è trascurabile risulta che l'aria e la soluzione a contatto sia collo zinco che col rame prendono potenziali pochissimo differenti, come era da aspettarsi, poichè l'aria contiene come la soluzione, sebbene in minor numero, ioni positivi e ioni negativi, sui quali per affinità chimica lo zinco ed il rame esercitano attrazione finchè questa, non è neutralizzata dalla repulsione dovuta alla carica elettrica del metallo, così come avviene nella soluzione. Un simile risultato avevano già ottenuto Exner e Tuma (Beiblätter, 1883) in modo meno diretto e con risultati alquanto diversi, perchè era più esteso lo scopo delle loro esperienze.

Per la differenza di potenziale esterna fra lo zinco amalgamato ed il rame elettrolitico, ho trovato

$$V(\text{Zn amalgamato}) - V(\text{Cu elettrolitico}) = 0{,}94\,.$$

Valori notevolmente minori (fino a 0,3 Volt e meno) si trovano con zinco e rame comune, ma anche per lo zinco amalgamato e per il rame elettrolitico, a seconda del grado d'amalgamazione, si ottengono valori alquanto diversi.

Quindi nella coppia completa, trascurando la differenza di potenziale tra le due soluzioni si hanno approssimativamente i seguenti potenziali esterni:

Cu_0	Zn	$Zn\,Cl_2$	$Cu\,Cl_2$	Cu
0	0,94	1,04	1,04	0,98

Misurando direttamente la differenza di potenziale, ponendo i due poli in comunicazione coi quadranti, ottenni invece 1,01 Volt.

Valori poco diversi ottenni per la coppia Daniell coi solfati.

In quanto al valore dei potenziali interni, i suddetti risultati non offrono nessun indizio; il fatto che l'aria si comporta rispetto ai metalli in modo

poco diverso dagli elettroliti è compatibile con qualsiasi valore dei potenziali interni.

Invece del tubo di carta bagnata di soluzione, ho fatto uso altresì di un vaso poroso da pile vuoto, immerso fin all'orlo in un recipiente pieno della soluzione, mentre il tubo di zinco o rame era provvisto di un uncino pure di zinco o rame pescante nella soluzione stessa e posto in comunicazione col suolo.

Esploravo nel modo solito il potenziale nell'interno del vaso poroso e nell'interno del tubo di zinco, e per evitare che le goccie s'accumulassero in fondo al vaso poroso questo, (come pure il recipiente esterno, che era una boccetta senza fondo, rovesciata) era forato e provvisto di un tubetto di scarico masticiato e attraversante il tappo che chiudeva il foro del recipiente. Con questa disposizione, che sarebbe utile per liquidi corrosivi come l'acido nitrico o solforico, ottenni tuttavia valori poco concordi, il potenziale variava col tempo, colla profondità dell'orifizio del collettore nel vaso poroso, ed allorchè si bagnava maggiormente mediante una pipetta la parte interna del vaso poroso; forse la piccola differenza di potenziale fra la soluzione e l'aria è diversa pei menischi che si formano nei pori del vaso e per una superficie quasi piana ed estesa del liquido.

Un'altra disposizione che mi pare interessante, adatta specialmente per esperienze di dimostrazione è la seguente: Due dischi, uno di rame, l'altro di zinco, ben puliti, di 30 cm. circa di diametro, erano fissati sopra una tavoletta di sostegno in modo che stessero invariabilmente, paralleli, alla stessa altezza, a distanza di 10 cm. Disponendo fra essi il tubo d'efflusso del collettore in modo che l'orifizio si trovi circa 1 cm. al di sopra della linea dei centri, il potenziale accusato dal collettore varierà se si sposta secondo la linea dei centri il tubo del collettore o il sistema dei due dischi, facendo scorrere la tavoletta di sostegno lungo apposita guida.

Così usando un elettrometro di Mascart che dava una deviazione di 76/1500 mm. per Volt, la posizione dell'ago fu a 485 quando la vena liquida era ad 1 cm. dallo zinco, a 461 quando distava 1 cm. dal rame. La differenza di potenziale corrispondente a 24 divisioni era 8 decimi della differenza totale fra zinco e rame che risulta di $30/76 = 0{,}4$ Volt; una differenza di potenziale maggiore sarebbe risultata pulendo meglio o amalgamando lo zinco. Usando due dischi, entrambi di zinco o entrambi di rame e ricoprendo uno di essi con un disco di carta da filtro bagnata di soluzione di un sale dello stesso metallo, si può così dimostrare e misurare la differenza di potenziale esterna fra metallo e soluzione.

I due dischi possono essere altresì disposti orizzontalmente, uno accanto all'altro, con un foro e un corto tubo nel mezzo per il libero passaggio delle goccie; in questo caso se esse si formano nel piano del disco o un po' al di sotto (nel corto tubo) il collettore indicherà il potenziale esterno del disco. Invece di uno dei dischi si potrà usare una bacinella di vetro o di porcellana,

con un foro e tubo nel mezzo (quali si usano coll'acido solforico negli essiccatori) ripiena del liquido da sperimentare.

Mi son servito di questa disposizione per determinare il potenziale proprio del collettore a mercurio in modo analogo a quello usato pel collettore ad acqua.

La bacinella, di 15 cm. di diametro, il cui tubo centrale era stato molato in modo che l'orlo fosse più basso dell'orlo della bacinella e con spigoli vivi, era disposta ben orizzontalmente su un treppiedi ed era ripiena di mercurio, il cui livello superàva alquanto l'orlo del tubo centrale e che mediante un filo di platino era messo in comunicazione con la coppia di quadranti a zero. Il collettore era simile a quello usato per l'acqua, ma con una boccetta, pure isolata, di minor capacità, ripiena di mercurio, che per il filo di platino saldato nel sifone era in comunicazione colla coppia isolata di quadranti. Il tubo d'efflusso del collettore si trovava al di sopra della bacinella, nel mezzo, a tale altezza che le goccie si formassero un po' sotto il livello del mercurio della bacinella. Anche in tali condizioni l'elettrometro indica un potenziale di circa $+0,1$ Volt, e siccome si passa dall'uno all'altro quadrante mediante la serie simmetrica: ottone, mercurio del collettore (aria)$'$, (aria)$''$, mercurio della bacinella, ottone, per spiegare il suddetto potenziale bisogna ammettere che la differenza di potenziale fra il mercurio della vena e l'aria adiacente sia diversa da quella fra il mercurio della bacinella e l'aria adiacente, forse per il rinnovarsi continuo della superficie del mercurio della vena. Ho fatto effluire altresì il mercurio in una cassa di rame al potenziale zero che circondava l'elettrometro, ottenendo in questo una deviazione corrispondente da 0,1 a 0,2 Volt. Non m'è parso che l'uso del collettore a mercurio, pur essendo meno comodo di quello ad acqua, presentasse nessun vantaggio su questo nella misura delle differenze di potenziale. In quanto alla misura di un solo potenziale dell'aria, anche supponendo nulla la differenza di potenziale interna fra ottone, platino e mercurio, si può dubitare se il potenziale della vena sia o no lo stesso di quello dell'aria adiacente, considerato che l'aria si comporta rispetto ai metalli per molti rispetti come gli elettroliti.

Ho cercato inoltre di determinare la differenza di potenziale interna (che è la sola efficace) fra gli stessi metalli e soluzioni, sia mediante la formula di Hehlmoltz: $V = C/e + T dV/dT$, sia mediante la formula $V = (C - c)/e$ (che deriva dal solo 1° principio di termodinamica e che perciò vale anche per effetti chimici irreversibili) dove V rappresenta la differenza di potenziale cercata, C la quantità di calore che genererebbe l'effetto chimico prodotto dal passaggio della quantità e di elettricità quando lo stesso effetto avvenisse senza produzione di corrente, c la quantità di calore locale che si manifesta presso l'elettrodo (astrazione o deduzione fatta dall'effetto Joule) al passaggio della quantità e di elettricità che potrà essere, per semplicità, l'unità elettrochimica che fa deporre o sciogliere 1 grammo equivalente di metallo.

Secondo le determinazioni preliminari eseguite finora, sebbene il termine TdV/dT dell'equazione di Helmoltz così per lo zinco come per il rame immersi nelle soluzioni dei rispettivi solfati e cloruri risulti molto maggiore che non per la Daniell (perchè in questa le due variazioni poco diverse e dello stesso segno si distruggono in massima parte), tuttavia esso è piccolo e non tale da cambiare notevolmente il valore del 1° termine C/e. Allo stesso risultato conducono le determinazioni calorimetriche di c per cui risulterebbe che almeno approssimativamente le suddette differenze di potenziale sono proporzionali ai calori di combinazione degli elettrodi. Ma queste esperienze dovranno essere ripetute con maggior cura ed in migliori condizioni e saranno oggetto di altra Nota, se i suddetti risultati riceveranno conferma.

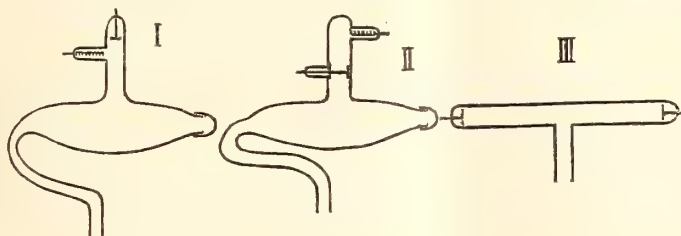
Fisica — *Sui fenomeni di luminescenza in alcune sostanze organiche.* Nota di A. Pochettino, presentata dal Socio P. Blaserna.

Durante lo studio dei fenomeni di luminescenza che presentano alcune sostanze organiche nei tubi a vuoto percorsi da scariche elettriche ho osservato alcuni fenomeni, l'esposizione dei quali forma l'oggetto della presente Nota preliminare.

1. Nei trattati si dice [1] ordinariamente che finora non si conosce alcun liquido fosforescente tranne forse, secondo Dewar [2], l'ossigeno liquefatto; è d'altra parte noto [3] come il nitrato di uranio, il quale dà nel fosforoscopio una bella luce verde, non dia più luminescenza di sorta se fuso e ricominci a darne appena di nuovo è allo stato solido. Ciò indica dunque che nei fenomeni della luminescenza oltre la qualità e la quantità dei componenti le ultime particelle in cui possiamo immaginare suddiviso il corpo luminescente, oltre la temperatura e lo speciale modo di eccitazione e tutte le altre condizioni le cui influenze del resto non sono ancora del tutto note, entri in giuoco anche lo stato di aggregazione di detto corpo o almeno del solvente.

2. Comincio subito col far notare come non sia esatto il dire che nessun liquido è fosforescente; in una Nota precedente [4] ho riferito come l'olio minerale che si usa ordinariamente nella pompa Geryk e quale lubrificante nei motori ad essenza e che presenta alla luce ordinaria una marcata fluorescenza verde leggermente giallastra, dà sotto i raggi catodici una

[1] Kayser, Handbuch der Spektroskopie, vol. II, pagg. 600, 646 e 647 (1908).
[2] Proc. Roy. Soc. London, *55*, pag. 340 (1904).
[3] Becquerel, Ann. chim. et phys. (3), *57*, pag. 40, 124 (1859).
[4] Rend. Acc. Lincei (5), 14, II sem. (1905) pag. 222.

luminescenza vivissima colore bleu scuro, la quale sparisce sensibilmente nello stesso tempo col cessare dell'eccitazione; quest'olio, solidificato alla temperatura dell'aria liquida [1], dà ancora sotto i raggi catodici una luminescenza molto vivace, simile per il colore a quella ottenuta allo stato liquido, *ma persistente dai 5 ai 10 secondi dopo cessati i raggi catodici.* Ecco già un indizio dell'influenza dello stato di aggregazione della sostanza luminescente (o del suo solvente?) sulle modalità della luminescenza emessa: *lo smorzamento delle vibrazioni costituenti la luce emessa è minore*, almeno nel caso di quest'olio minerale, *allo stato solido che non allo stato liquido;* questo comportamento è molto analogo a quello delle gelatine fluorescenti preparate dal Wiedemann [2], le quali solidificate presentano invece la fosforescenza ossia la fotoluminescenza persistente. Un altro fatto che dimostra come lo stato di aggregazione influisca sulla luminescenza si ha nel comportamento della cera ordinaria: ho trovato che questa emette allo stato solido una catodoluminescenza color celeste chiaro giallastro e allo stato liquido colore bleu scuro.

3. Passo ora alla descrizione dei fenomeni osservati in alcune altre sostanze organiche; i tubi usati nelle presenti ricerche sono quattro: uno a raggi catodici (I) e uno a raggi anodici (II) del tipo costruito dalla ditta Leybold's Nachfolger, un tubo orizzontale ad elettrodi piani simmetrici (III) e infine un tubo in cui si poteva variare la distanza fra catodo e sostanza come venne già da me descritto in altro luogo [3]; tutti vennero eccitati con un rocchetto di induzione da 5 centimetri di scintilla, e i cambiamenti di stato nelle sostanze studiate vennero ottenuti coll'azione termica degli stessi raggi catodici.

Antracene. La sostanza adoperata proviene dalla fabbrica Schuchardt, è costituita di laminette monocline bianche, fortemente fluorescenti in violetto alla luce ordinaria. Al fosforoscopio di Becquerel dà una luce bleuverdastra ottenibile solo a grandi velocità di rotazione. Se si fonde si ha

[1] Nella Nota citata c'è un errore di stampa: nella nota invece di: « a 190° » bisogna leggere « a — 190° ».

[2] Winkelmann's Handbuch d. Physik, *Optik. Luminescenz.*

[3] Vedi Nuovo Cimento, ottobre 1909.

un liquido leggermente bruno-verdastro trasparentissimo, il quale raffreddato, vicino alla solidificazione, e *solo allora*, diventa fluorescente in verde vivace che ricorda la fluorescenza delle soluzioni alcaline di fluoresceina. Sotto l'effluvio da una punta elettrizzata è luminescente in violetto; se lo si lascia esposto molto a lungo alla luce e all'aria l'antracene comincia man mano a dare una fluorescenza verdastra anzichè violetta. Esposto ai raggi catodici nel tubo I, l'antracene dà dapprima una luminescenza verde-chiara, dopo pochi secondi in mezzo compare una macchia rosso-bruna che poi dilaga; infine, sempre nel mezzo, ricompare una macchia verde. Nel tubo a vuoto l'antracene non fonde, ma sublima e proietta intorno delle pagliuzze a luminescenza catodica verde; il vapore man mano si deposita sulle pareti del tubo in una polvere biancastra a luminescenza catodica giallo-arancio; i punti dove comincia la sublimazione danno una luce colore giallo-bruno.

Ai raggi anodici nel tubo II l'antracene emette dapprima una luminescenza rosso-marrone debolissima; si forma poi nel mezzo una macchia rosa-chiara che perdura quanto dura l'eccitazione senza mutamenti.

Fenantrene. La sostanza studiata proviene da Schuchardt e si presenta in laminette monocline biancastre, lucenti, fluorescenti in violetto alla luce ordinaria. Posto nel tubo a vuoto I, comincia ad emettere una luce color violetto anche quando la scarica ha l'aspetto di un filamento rosso teso fra gli elettrodi. Quando tutto il tubo è pieno di una luminosità violetta, il fenantrene emette una luce celeste, la quale poi, al primo delinearsi della luminescenza catodica verde sul vetro, diventa biancastra. Continuando a far agire i raggi catodici si ha nel mezzo una macchia celeste verdastra che dilaga; successivamente compare nel centro una macchia violetta proprio là dove il fenantrene comincia a fondere; i vapori, che si depositano in polvere giallo-bruna, dànno una luminescenza catodica celeste-violetta.

Nel tubo II a raggi anodici il fenantrene dà una luminescenza celeste-chiara, poi si forma in mezzo una macchia rosa che dilaga, e infine, sempre nel mezzo, diventa bianca.

Fluorene. Esposto nel tubo I a raggi catodici, quando la scarica ha l'aspetto stratificato di colore rosa, il fluorene comincia a dare una luminescenza violetta vivace, la quale, al crescere del vuoto, va diventando sempre più chiara: quando compare la luminescenza catodica verde sul vetro, il colore della luce emessa diventa celeste chiaro. Nel vuoto il fluorene non fonde, ma sublima, e nei punti ove la sublimazione comincia, emette di nuovo luce violetta; le piccole pagliuzze che si partono da quei punti hanno luminescenza catodica celeste.

Retene. Il campione studiato proviene da Schuchardt e si presenta sotto forma di laminette monocline biancastre lucenti; è alterabile alla luce diventando bruno-giallastro e presenta alla luce ordinaria una fluorescenza violetta debolissima.

Se si fonde del retene in una provetta e poi lo si osserva lateralmente ci si accorge che quando è prossimo alla solidificazione, e *soltanto allora*, è fluorescente in violaceo ([1]). Una grossa lamina di retene esposta nel tubo ad elettrodi simmetrici (III), ad egual distanza da questi, comincia ad emettere una luminescenza violetta su tutte e due le faccie non appena la scarica nel tubo prende la forma di un fascio di scintille violette; questa luminescenza aumenta considerevolmente di intensità quando si è formata nel tubo la scarica rossa stratificata. Al primo comparire della luminescenza verde sulle pareti del tubo, la luce emessa del retene è color rosa violaceo sulla faccia rivolta al catodo ed è scomparsa sull'altra. Evidentemente questa seconda luminescenza è veramente dovuta ai raggi catodici mentre la prima si deve forse agli « Entladungsstrahlen » di E. Wiedemann. Nel tubo a raggi catodici (I) un pezzo di retene con superficie più grande del catodo, a vuoto imperfetto dà una luminescenza bleu scura su tutta la superficie; spingendo il vuoto, non appena comincia a formarsi netto il fascio di raggi catodici, in corrispondenza a questo sulla superficie del retene si forma un'area emettente luce rossa, rimanendo la luce bleu tutto all'intorno; poi l'area rossa si estende e nel centro compare una macchia celeste-verdastra; continuando a far agire i raggi catodici, la temperatura raggiunta dal retene lo porta alla fusione nel centro e là dove questa comincia si ha di nuovo una luminescenza bleu scura. La superficie del retene dopo il trattamento ai raggi catodici rimane leggermente bruna; il vapore che si svolge durante la fusione si va a depositare sulle pareti del tubo e presenta ai raggi catodici una bella luminescenza violetta. Il retene, fuso e solidificato, presenta ai raggi catodici lo stesso comportamento di quello a scaglie: se, dopo fuso ai raggi catodici, lo si lascia raffreddare e lo si espone allo stesso trattamento già descritto, a vuoto crescente, si ottiene la stessa serie di colorazioni, dunque nella fusione sotto i raggi catodici non avviene una decomposizione o una trasformazione chimica stabile che influisca sui fenomeni di luminescenza e la ragione dei fatti osservati va solo ricercata nelle condizioni della scarica e nello stato di aggregazione della sostanza studiata.

Ai raggi anodici il retene dà una luminescenza rosso-arancio vivace che dal punto ove battono i raggi, va lentamente estendendosi; poi diventa celeste nel centro e rimane in tali condizioni, cioè celeste in mezzo e rosa-arancio intorno, finchè dura l'eccitazione.

Posto nel tubo a distanza variabile fra catodo e sostanza, il retene,

([1]) Il sig. W. Arnold (Wied. Ann., *61*, pag. 313, 1898) dice che il retene emette delle radiazioni, analoghe ai raggi Becquerel, capaci di ionizzare l'aria; v. Schweidler (*Phys. Zeit.*, p. 521, 1903) non è però riuscito a confermare ciò; credo che il risultato ottenuto dal sig. Arnold sia dovuto al notevole effetto fotoelettrico che è caratteristico (vedi: A. Pochettino, Rend. Acc. Lincei, 1906) di tutte le sostanze del gruppo dell'antracene.

vicino o lontano dal catodo, comunque si rovesci la scarica, *a vuoto basso* dà sempre luminescenza bleu scura. Questa si conserva tale anche sotto i raggi catodici fino ad una distanza di circa 30 cm. dal catodo, a 25 cm. comincia a diventare rosata qua e là e a 13 cm., prima che cominci la fusione, diventa rosa-violacea. Continuando a far agire i raggi catodici in tali condizioni per un certo tempo, la luminescenza comincia a diventare celeste e poi, iniziata la fusione, diventa bleu. Ho ripetuta sul retene l'esperienza che Trowbridge [1] fa sul cloruro di Litio concentrando i raggi catodici sulla sostanza da studiare con un opportuno campo magnetico. Questo era prodotto da una bobina avvolta intorno al tubo in corrispondenza al pezzo di retene; ho verificato che allo stabilirsi del campo magnetico le macchie si restringevano e tutto il processo di cambiamento di colore veniva accelerato. Anche esposto all'effluvio da una punta elettrizzata il retene dà una luminescenza bleu scura.

4. Oltre a queste sostanze del gruppo dell'antracene vennero esaminate alcune altre sostanze tutte pure capaci di dare, in soluzioni convenienti, la fluorescenza ordinaria; esse vennero esaminate nel tubo I a raggi catodici.

Alizarina. Comincia ad emettere luce contemporaneamente al vetro del tubo e dà una luminescenza colore rosso-cupo, debole, istantanea, difficile; la sostanza dopo l'esposizione non subisce alcuna alterazione visibile.

Anidride ftalica. Comincia anch'essa ad emettere luce contemporaneamente al vetro e dà una luminescenza rosa-violacea; nei punti dove comincia la fusione il colore della luce emessa diventa celeste scuro.

Acido antranilico. Allo stato solido non emette luminescenza catodica di sorta; *quando comincia a fondere dà una luce colore bleu*, che, quando la fusione è completa, diventa celeste chiaro. I vapori di acido antranilico dànno una luminescenza catodica bleu scuro.

Rodamina. Questa sostanza comincia ad emettere una luminescenza rosso-mattone qnando il tubo a vuoto è ripieno ancora di una luminosità violetta; il colore si mantiene lo stesso ai raggi catodici intensi; ma, *quando comincia la fusione, la luminescenza cessa completamente.* Dalla sostanza a questo punto si svolgono dei vapori luminescenti in celeste chiaro che in parte vanno sulle pareti del tubo e in parte si tengono sulla sostanza come uno strato nettamente limitato di nebbia densa immobile. Mi è stato impossibile per ora studiare meglio il fenomeno per il deposito bianco opaco che i vapori formano sulle pareti del vetro del tubo.

α-Naftilammina. Ai raggi catodici dà una luminescenza celeste-chiara, difficile, debole da principio; prolungando l'esposizione essa si va facendo sempre più vivace fino alla fusione e allora diventa bleu.

[1] Amer. Journ. of Science, *25*, pag. 141 (1908).

α-Naftolo. Quando la scarica nel tubo a vuoto ha ancora l'aspetto violaceo diffuso, questa sostanza comincia ad emettere una luce rosso-giallastro debole; quando compaiono distinti i raggi catodici, la luce emessa assume un colore fior di pesco ed è vivace; diventa poi celeste e debolissima alla fusione.

β-Naftilammina. Comincia ad emettere una luce bleu anche quando la scarica nel tubo a vuoto è filiforme tesa fra i due elettrodi; il colore della luminescenza non cambia neppure quando avviene la fusione. I vapori annessi dànno una luminescenza violetta; dopo questa esposizione ai raggi catodici la sostanza, di bianca che è, rimane colorata in giallo.

Ftalimide. Ai raggi catodici molto intensi dà una luminescenza bianca, che diventa colore celeste violaceo là dove comincia la fusione. Di bianca che è, la sostanza, dopo l'esposizione rimane colorata in giallo.

Eufosfina. Dà sotto i raggi catodici una luminescenza color rosso-ocra, debole, *che scompare là dove comincia la fusione.*

Acido amidonaftoldisolfonico. Ai raggi catodici dà una luminescenza color-violaceo molto chiaro che rimane tale anche lasciando agire per molto tempo l'eccitazione. Non riuscii a portarlo alla fusione sotto i raggi catodici.

Acido-β-naftol-β-solfonico. Questa sostanza dà una luminescenza catodica color bianco, che diventa celeste là dove comincia la fusione.

Naftolo. Ai raggi catodici dà una luminescenza color rosa-violaceo; dopo un po' di tempo si forma in mezzo una macchia color celeste-verdastro che va man mano estendendosi mentre in mezzo compare una macchia violacea che si fa più scura nei punti dove comincia la fusione. I vapori emessi dànno una luminescenza colore rosa-violaceo; l'esposizione ai raggi catodici dà una leggera colorazione bruna alla sostanza.

Vasellina. Ai raggi catodici dà una luminescenza colore celeste violaceo che non cambia anche alla fusione completa.

Naftalina. Presenta ai raggi catodici una luminescenza colore rosa-pallido, debole, istantanea, difficile ad ottenersi.

5. La luminescenza emessa dalle lamine monocline dell'antracene e del fenantrene e dai prismi trimetrici dell'anidride ftalica e della α-naftilammina non presentano traccia alcuna di polarizzazione sensibile.

6. Il comportamento di queste sostanze nei tubi a vuoto induce ad ammettere che nella maggior parte di esse lo stato di aggregazione ha una influenza marcata sul colore della luminescenza catodica; infatti quasi tutte queste sostanze nel momento della fusione dànno una luminescenza di colore diverso da quella emessa allo stato solido e questo cambiamento di colore non si può ascrivere ad un'alterazione chimica permanente subita o per l'azione diretta dei raggi catodici o per il riscaldamento da questi prodotto, poichè se si lascia solidificare la sostanza dopo questo trattamento e poi la si espone nuovamente all'azione dei raggi catodici, il colore della lu-

minescenza emessa è di nuovo quello che compete allo stato solido e, continuando l'azione dei raggi, si ha di nuovo lo stesso cambiamento di colore osservato prima. Oltre questo cambiamento di tinta, un'altra prova dell'influenza dello stato di aggregazione sulla luminescenza emessa si ha nel fatto che in quasi tutte le sostanze le luminescenze catodiche emesse allo stato di vapore. liquido e solido, sono di colore affatto diverso; infine, per esempio, l'acido antranilico che, allo stato solido, non emette luminescenza catodica ne emette una bleu alla fusione; d'altra parte la rodamina e l'eufosfina sono luminescenti allo stato solido e non alla fusione. Noto ancora come il retene e l'antracene fusi non siano affatto fluorescenti alla luce ordinaria, e lo diventino soltanto allo stato di soprafusione con un colore che non è quello che dànno poi allo stato solido.

Quando il vuoto del tubo non è ancora giunto al punto corrispondente alla luminescenza verde del vetro del tubo, talvolta anche quando la scarica ha l'aspetto filiforme fra gli elettrodi e per la disposizione del tubo non investe assolutamente la sostanza studiata, vi sono nel tubo delle radiazioni (Entladungsstrahlen o luce ultra violetta?) che possono determinare la luminescenza in alcune sostanze, luminescenza però in generale *diversa da quella prodotta poi dai raggi catodici ordinari.* Continuando a fare il vuoto in un tubo ad elettrodi simmetrici, e colla sostanza nel mezzo fra di essi, si nota che sulla faccia di questa rivolta all'anodo a un certo punto, che corrisponde alla comparsa della luminescenza verde sul vetro, scompare ogni luminescenza, mentre sulla faccia rivolta al catodo non si notano variazioni brusche, ma cambiamenti di colore che si succedono con continuità man mano che ai primi raggi si succedono i raggi catodici di energia sempre maggiore, come è provato dalle esperienze compiute sul retene sia esponendo questo a distanze diverse dal catodo sia concentrando su di esso i raggi catodici con un campo magnetico opportunamente disposto.

I cambiamenti di colore che si succedono durante il progredire della rarefazione nel tubo interessano tutta la superficie esposta verso il catodo anche se quella è quattro o cinque volte maggiore dell'area di questo. Se si considerano nei successivi aspetti della scarica nel tubo i seguenti stadî: I. scarica plurifiliforme violetta; II. scarica unica rossa; III. scarica rosa stratificata; IV. scarica violetta occupante tutto il tubo; V. inizio della luminescenza verde sul vetro del tubo, alcuni esempî della successione di colori che si osservano si possono vedere qui raccolti:

	I.	II.	III.	IV.	V.
Antracene . .	—	—	—	verde-chiaro	verde
Fenantrene . .	—	violetto	violetto	celeste	bianco
Fluorene . . .	—	—	violetto	bleu	celeste
Retene	—	bleu	bleu	violetto	rosso
α-Naftol . . .	violetto	—	—	rosso-giallo	rosso-violaceo

Una volta che il tubo è giunto al vuoto catodico, lasciando continuare l'eccitazione, prima di giungere alla fusione, si hanno altre variazioni di colore la cui entità varia da sostanza a sostanza. Ciascuna di queste variazioni di colore comincia sempre bruscamente in una piccolissima area in corrispondenza al centro della zona colpita dal fascio di raggi catodici e si va poi gradatamente estendendo a tutta la superficie mentre in mezzo compare la nuova colorazione; riporto qui alcuni esempî, avvertendo che la colorazione scritta in corsivo corrisponde alla fusione della sostanza:

Antracene	verde	rosso-bruno	verde	*giallo-bruno*
Fenantrene	bianco	celeste-verdastro	*violetto*	—
Fluorene .	celeste	*violetto*	—	—
Retene .	bleu scuro	rosso	celeste-verdastro	*bleu scuro*
α-Naftolo.	rosa-violaceo	*celeste*	—	—
Naftolo .	rosa-violaceo	celeste-verdastro	*violetto*	—

Variazioni di colore dello stesso genere vennero osservate anche ai raggi anodici; per esempio:

Antracene	rosso-marrone	rosa	—
Fenantrene	celeste	rosa	bianco
Retene .	rosso-arancio	celeste	—

Non ho potuto finora trovare la ragione di queste variazioni di colore per la difficoltà che si incontra nelle osservazioni causa l'impedimento che all'osservazione un po' minuta produce il depositarsi del vapore della sostanza sulle pareti del tubo a vuoto; questo vapore forma una patina opaca e per di più luminescente molto vivacemente per conto proprio.

Fisico-chimica. — *Tensioni di vapore a bassa temperatura* [1]. Nota di Luigi Rolla, presentata dal Corrispondente A. Garbasso.

1. Per una reazione che avvenga, in un sistema omogeneo, secondo lo schema:

$$\nu_1 a_1 + \nu_2 a_2 + \cdots = \nu_1' a_1' \cdots \tag{1}$$

la costante di equilibrio K soddisfa alla condizione:

$$q = -\mathrm{RT}^2 \frac{dln\,\mathrm{K}}{d\mathrm{T}} \tag{2}$$

dove q è il calore svolto, R la costante dei gas e T la temperatura assoluta. Per ciascuna sostanza che prende parte alla reazione definita dalla (1) il

[1] Lavoro eseguito nell'Istituto di Fisico-Chimica dell'Università di Berlino, diretto dal prof. Nernst.

calore di vaporizzazione è dato dall'equazione di Clausius-Clapeyron:

$$\lambda = T \frac{dp}{dT}(v - v_0) \tag{3}$$

che, ponendo

$$p = \xi RT \qquad \text{con } \xi = \frac{1}{v}$$

e trascurando v_0, troppo piccolo in confronto a v, si trasforma nella

$$\lambda - RT = RT^2 \frac{dln\,\xi}{dT}. \tag{4}$$

Ora, ammettendo che

$$q' = \lambda - RT = \lambda_0 + aT + bT^2 + cT^3 + \cdots \tag{5}$$

si ha, arrestando lo sviluppo al secondo termine,

$$\frac{d\lambda}{dT} = a + R + 2bT = H_v - h_0 + R \tag{6}$$

con

(7) $H_v = \alpha + 2\beta T$ (calore molecolare del vapore a volume costante).

(8) $h_0 = \alpha_0 + 2\beta_0 T$ (calore molecolare della forma di condensaz. del vapore).

e quindi, per integrazione

$$ln\,\xi = -\frac{\lambda_0}{RT} + \frac{\alpha - \alpha_0}{R} lnT + \frac{\beta - \beta_0}{R} T + \cdots + i \tag{9}$$

essendo i una costante.

Un ragionamento del tutto analogo, conduce ad esprimere l'integrale della (2) colla

$$lnK = -\frac{q'_0}{RT} + \frac{\Sigma\nu\alpha}{R} lnT + \frac{\Sigma\nu\beta}{R} T + \cdots + I \tag{10}$$

dove I rappresenta la costante d'integrazione.

Il lavoro massimo della reazione isotermica e reversibile viene espresso da

$$A = RT\,(lnK - \Sigma\nu\, ln\,\xi)$$

e il calore svolto

$$q = q'_0 - \Sigma\nu\,(\lambda - RT).$$

Ammettendo, secondo la teoria di Nernst [1] che

$$\lim_{T=0} \frac{dA}{dT} = \lim_{T=0} \frac{dq}{dT}, \tag{12}$$

[1] Gött, Nachr. Heft I (1906); *Experim. and theoret. applications of Thermodynamics to Chemistry*, London 1907; Theoretische Chemie 1909, pag. 699 e segg.

si ottiene, con facili trasformazioni

$$\Sigma \nu i = \mathrm{I}\,. \tag{13}$$

La costante d'integrazione della (2) si lascia dunque esprimere mediante la somma delle costanti che risultano dall'integrazione della (3) applicata a ciascuna delle sostanze che entrano nella reazione. Questa costante ha un notevole significato nella teoria. Ad essa Nernst dette il nome di « costante chimica », e la determinazione delle tensioni di vapore viene ad assumere una importanza fondamentale.

La formula che permette di calcolare con grande approssimazione le curve di tensione di vapore viene dedotta dal Nernst integrando la (3) e ponendo

$$p\,(v - v_0) = \mathrm{RT}\left(1 - \frac{p}{\pi}\right) \tag{14}$$

e

$$\lambda = (\lambda_0 + 3{,}5\mathrm{T} - \varepsilon \mathrm{T}^2)\left(1 - \frac{p}{\pi}\right). \tag{15}$$

Si ha così

$$\log_{10} p = -\frac{\lambda_0}{4{,}571}\,\mathrm{T} + 1{,}75 \log \mathrm{T} - \frac{\varepsilon \mathrm{T}}{4{,}571} + \mathrm{C} \tag{16}$$

dove p indica la tensione di vapore in atmosfere alla temperatura assoluta T, e λ_0, ε, C sono delle costanti.

La (14) è ricavata empiricamente, e in essa v è il volume molecolare del vapore, v_0 quello del liquido, e π la pressione critica. Nella (15), λ_0 è il calore di condensazione allo zero assoluto ed ε una costante. Ricordando le (5), (6), (7), (8), si ha

$$\lambda = \lambda_0 + (\mathrm{R} + \alpha - \alpha_0)\,\mathrm{T} + (\beta - \beta_0)\,\mathrm{T}^2$$

e si pone

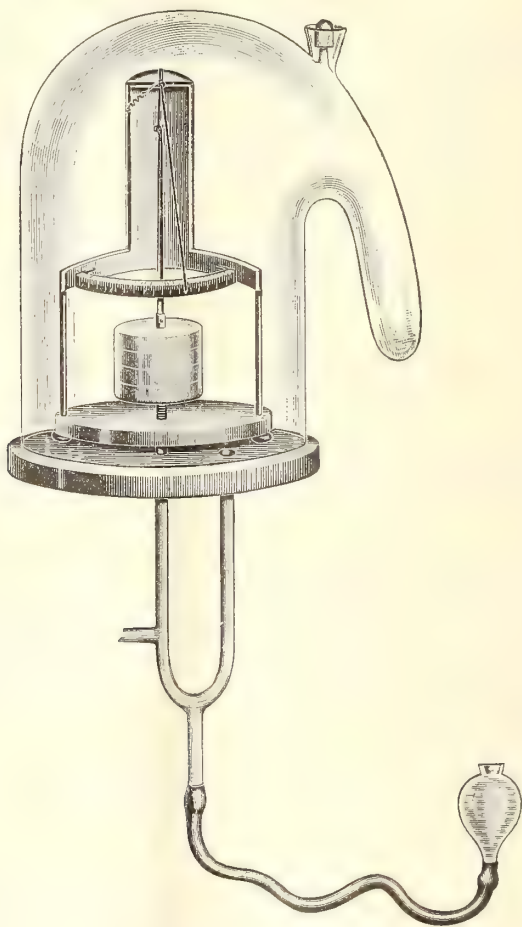
$$\mathrm{R} + \alpha - \alpha_0 = 3,\,5$$

in seguito a considerazioni fondate sulla teoria cinetica, le quali portano ad ammettere che allo zero assoluto, il calore molecolare del vapore a pressione costante superi di 3,5 grammi-calorie il calore molecolare della sostanza condensata.

2. L'apparecchio che ho adoperato fu costruito nell'Istituto di Fisico-Chimica di Berlino su disegno del prof. Nernst. Esso consta essenzialmente di quattro scatolette metalliche sovrapposte in comunicazione, mediante un tubo di vetro che si unisce alla più bassa, colla pompa a mercurio (fig.).

La più alta è connessa con un'asticella di ottone che finisce con un sottile filo di rame saldato con un asse mobile sopra due coltelli. Una spiralina fa da contrappeso. L'asse mobile porta un ago sottile che si muove

sopra una scala, in seguito alle deformazioni elastiche delle scatolette. Una campana di vetro, la cui forma si vede chiaramente nella figura, è incollata al piano su cui posa l'apparecchio, ed è in comunicazione colla pompa. Con questa viene dunque ad essere unito un tubo ad U a cui si attacca, inferiormente, un tubo di gomma che termina in un piccolo serbatojo di mer-

curio, il quale vien posto circa un metro più basso dell'apparecchio. Mentre si fa il vuoto, il mercurio sale, e quando il vuoto è completo, si alza il serbatojo fino ad isolare le due branche del tubo ad U. Con un dispositivo facile ad imaginarsi che è stato soppresso, per semplicità, nella figura, s'impedisce che qualche bolla d'aria, diffondendo attraverso il tubo di gomma, penetri nell'apparecchio. Basta perciò saldare l'appendice del tubo ad U perpendicolarmente all'asse di un tubo di vetro più grosso e lungo pochi centimetri e diretto all'insù, il quale sia da un'estremità chiuso alla lampada e dall'altra

saldato ad un piccolo tubo a cui si attacca la gomma. In tal modo si viene ad avere una celletta, compresa fra due colonne di mercurio, dove si potrà fermare l'aria.

La sostanza da esaminare si versa nella provetta in cui termina la campana sopraricordata mediante un'apertura costituita da un piccolo tubo su cui poi viene ad adattarsi un tappo smerigliato. Un minuscolo serbatojo saldato inferiormente al tubetto, permette di chiudere col mercurio a perfetta tenuta.

Raggiunta la temperatura alla quale si ritiene che la sostanza non abbia un'apprezzabile tensione di vapore, dopo aver fatto il vuoto completo nello apparecchio si toglie la comunicazione fra la campana e la scatoletta, e si fa la lettura della scala. Dopo si porta la sostanza ad una temperatura alla quale si vuol misurarne la tensione di vapore e si conta il numero dei gradi di cui si sposta l'ago. Indi si ripetono le due letture un numero grande di volte affine di eliminare, per quanto è possibile, le cause di errore.

Ma intanto, per avvicinarsi di più al funzionamento ideale dell'apparecchio, bisogna che esso sia mantenuto completamente secco, e ciò si ottiene ponendo, tra la pompa e il tubo ad U un tubo di anidride fosforica.

La scala è divisa in 100 gradi. Per trovare la pressione espressa in millimetri di mercurio a cui corrisponde un grado, basta tarare l'apparecchio con un manometro a olio di paraffina di densità nota. Questo manometro viene saldato al braccio del tubo ad U, che comunica colla campana mediante un prolungamento munito di un sottilissimo lungo capillare volto allo insù o lateralmente e provvisto di una chiavetta. Si fa il vuoto, si isolano scatolette dalla campana, e si manda, mediante il capillare, tanta aria nell'apparecchio necessaria per far deviare l'ago di un certo numero di gradi, e poi si misura con un catetometro la differenza fra l'altezza dell'olio nelle due branche del manometro. Si ebbero per es. i seguenti valori:

Numero di gradi	Mill. di olio	Mm. Hg.	$\frac{\text{Mm. Hg.}}{\text{gradi}}$
75,6	8,7	0,565	0,00714
68,85	7,95	0,517	0,00751
52,9	6,075	0,394	0,00746
40,3	4,45	0,289	0,00717
		Media	0,00730

Ciascun numero di questa tabella è la media tra parecchie osservazioni. Dunque si può ritenere che un grado della scala corrisponda a 0,00730 mm. di mercurio, e questa sensibilità si mantiene costante. Essa fu verificata spesse volte nel corso delle esperienze.

3. Le prime misure, fatte anche allo scopo di avere un controllo sulla bontà detl'apparecchio, furono eseguite sopra il ghiaccio, giacchè esistono per la tensione di vapore di questa sostanza molte determinazioni alcune delle quali recentissime e precise dovute a Scheel e Heuse ([1]).

La temperatura alla quale fu determinato lo zero della scala, ossia la uguaglianza della pressione nella campana e nelle scatolette, fu di — 80° centigradi, e fu raggiunta mediante una miscela, costantemente agitata, di alcool e di grandi quantità di acido carbonico solido.

Le diverse temperature poi, a cui furon fatte le misure si ottenevano pure con miscele di concentrazione variabile di alcool e CO_2 solido e venivano misurate con un termometro a pentano previamente tarato.

I risultati sono riassunti nella seguente tabella:

temperatura	tensione in mm. di Hg.
— 43,5	0,062
— 38,5	0,117
— 30,0	0,285

Dalle misure di Scheel e Heuse si ottengono, per interpolazione, i seguenti valori:

— 43,5	0,064
— 38,3	0,114
— 30,0	0,288

La concordanza è soddisfacente.

4. Ho eseguito delle misure sulla naftalina solida affine di investigare maggiormente il comportamento di questa sostanza in relazione alla tensione di vapore. È noto infatti che le determinazioni di Allen ([2]) e di Barker ([3]) portavano ad anomalie inspiegabili, essendochè solo per temperature superiori a 15°, i valori trovati concordavano con quelli teorici calcolati colla formula di Nernst. E precisamente le tensioni di vapore della naftalina a 0° C. e a 10°,5 sono assai poco diverse fra di loro, tantochè la prima supera del 177 °/₀ e la seconda del 24 °/₀ quella teorica. Ciò poteva far supporre che il metodo dinamico seguito dai due autori citati sia in difetto quando si tratta di piccole tensioni.

La naftalina adoperata proveniva da Kahlbaum. Fu cristallizzata dall'alcool, lavata ripetutamente con acqua distillata e poi purificata per riscaldamento a 130° C. Per le esperienze, lo zero della scala fu posto a — 20° C, e questa temperatura fu raggiunta con una miscela di cloruro sodico e ghiaccio. Il termometro adoperato era un ottimo termometro a mercurio, controllato.

([1]) Ann. d. Physik (1909), XXIX, 723.

([2]) Journ. Chem. Soc. Trans. 1900, vol. 77.

([3]) Dissertation. Berlin, 1909.

Si ebbero i risultati seguenti:

t	p. (mm. Hg.)
0°,0	0,008784
15,0	0,03806

La « costante chimica » si può calcolare, secondo la teoria di Nernst, colla formula

$$C = 1{,}1\, a$$

dove a è il coefficente della formula di Van der Waals:

$$\log \frac{\pi}{p} = a \left(\frac{\tau}{T} - 1\right) \tag{17}$$

essendo τ la temperatura critica. Quando si pone in questa espressione $\pi = 39{,}2$ atmosfere e $\tau = 741{,}2$, si ha

$$C = 3{,}566 .$$

Così calcolò Barker [1] la costante C della formula (16) per la naftalina, giacchè è vero che la formula (17) vale solo per i liquidi, ma il valore di C non muta per lo stato di aggregazione. Coll'aiuto della (16) si ricava, dai dati sperimentali,

$$\varepsilon = 0{,}00431 \quad , \quad \lambda_0 = 15710 \text{ calorie.}$$

In tal modo si trova

t	p. (calcol. in mm. di Hg.)	p. trovato
0°,0	0,0083	0,00878
15,0	0,0396	0,0381

5. Fu preso in esame il bromobenzolo e l'iodiobenzolo le cui tensioni di vapore, a partire da 30° C, furono misurate con grande precisione da Joung [2].

Le due sostanze furono purificate per distillazione ripetuta. Per l'iodiobenzolo si ebbero per il punto di ebollizione 187°,5 alla pressione di 745,4 mm. di mercurio.

Le mie misure erano completamente comparabili con quelle di Joung che aveva trovato

187°,5	sotto la pressione di	744,1 mm.
187,6	» »	746,3 »
188,05	» »	752,7 ».

[1] Loc. cit., pag. 27.

[2] Journal Chem. Soc. 55, 486 (1889).

I risultati medî di misure, molte volte ripetute, sono:

temperatura	p. (trovato)
°	
— 25,8	0,0189
— 19,8	0,0310
— 11,5	0,0701
— 8,1	0,0887.

Le temperature furono misurate con un ottimo termometro a mercurio controllato, e lo zero della scala fu posto a — 80°,0.

Se si calcolano i valori di p dalla (16) si trova una completa concordanza tra la teoria e l'esperienza. Per il calcolo delle costanti λ_0, ε, C si presero tre punti della curva delle tensioni di vapore e precisamente quelli corrispondenti alla temperatura 160°,0 (Joung), 67°,46 (interpolazione) e — 25°,08 (Rolla). Si ebbe

$$\frac{\lambda_0}{R'} = 2676,9 \qquad R' = 4,571$$

$$\frac{\varepsilon}{R'} = 0,00403$$

$$C = 2,995$$

In tal modo è possibile costruire la seguente tabella:

t	p calcolato	p trovato	t	p calcolato	p trovato
°			°		
— 25,8	0,0189	0,0189	100,0	50,12	50,44
— 19,8	0,0312	0,0310	110,0	73,62	74,04
— 11,5	0,0667	0,0701	120,0	105,9	106,15
— 8,1	0,0898	0,0887	130,0	147,5	148,96
			140,0	204,6	204,89
30.0	1,476	1,48	150,0	276,0	276,7
40,0	2,792	2,73	160,0	367,43	367,43
50,0	5,129	4,83	170,0	479,8	480,4
60,0	8,223	8.24	180,0	618,1	619,26
70,0	13,46	13,57	190,0	787,8	787,88
80,0	21.53	21,64	200,0	984,0	986,30
90,0	33,12	33,50			

Per il bromobenzolo si ha pure una buonissima concordanza tra l'esperienza e la teoria.

Le misure furono fatte su bromobenzolo di Kahlbaum che, purificato per distillazione, bolliva a 155°,4 sotto una pressione di 743,9 millimetri di mercurio, in completo accordo colle determinazioni di Joung. Si ebbero i seguenti valori:

t	p
°	
— 26,1	0,0956
— 20,0	0,164
— 18,5	0,186
— 17,7	0,191

Scegliendo, dalla curva delle tensioni di vapore i tre punti corrispondenti alle temperature 140°,0 (Joung), 60°,0 (Joung), — 20°,0 (Rolla) si hanno i seguenti valori per le costanti:

$$\frac{\lambda_0}{R'} = 2513,6 \qquad R' = 4,571$$

$$\frac{\varepsilon}{R'} = 0,004612$$

$$C = 3,227$$

Dunque si può calcolare la seguente tabella:

t	p calcolato	p trovato	t	p calcolato	p trovato
°			°		
— 26,1	0,0957	0,0956	100,0	141,5	141,23
— 20,0	0,164	0,164	110,0	199,8	199,26
— 18,5	0,1875	0,186	120,0	275,2	275,26
— 17,7	0,210	0,191	130,0	372,1	373,02
			140.0	496,02	496,02
30,0	5,76	5,67	150,0	645,2	651,0
40,0	10,06	10,00	160,0	836,8	840,8
50,0	16,89	16,92	170,0	1048,5	1071,6
60,0	27,59	27,54	180,0	1310,9	1349,3
70,0	43,25	43,31	190,0	1620,2	1679,9
80,0	66,46	66 01	200.0	1961,4	2070,1
90,0	97,86	97,80			

6. La grande sensibilità dell'apparecchio di Nernst e la precisione dei risultati che con esso si ottengono è dimostrata dalle misure soprariportate e si può ritenere che esso possa portare dei grandi vantaggi per la determinazione sperimentale degli equilibri coi soli dati termici. D'altra parte la formula proposta da Nernst per il calcolo delle tensioni di vapore ha ricevuto una nuova e brillante conferma.

Io desidero ringraziare il prof. Nernst per l'ospitalità gentile che egli mi ha accordato nell'Istituto di Berlino, e sopratutto per i benevoli consigli e l'amoroso interessamento di cui volle onorarmi.

Fisica. — *Sulle osservazioni sismiche.* Nota del dott. Antonino Lo Surdo, presentata dal Socio Ròiti.

Chimica. — *Composti del rame coll'albumina d'uovo.* Nota di Alberto Scala e Giuseppe Bonamartini, presentata dal Socio P. Blaserna.

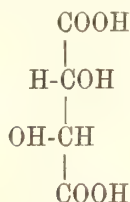
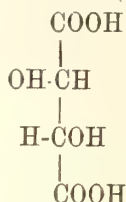
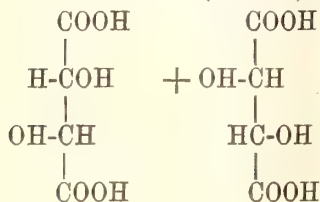
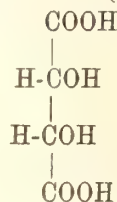
Le Note precedenti saranno pubblicate nel prossimo fascicolo.

Chimica. — *Sui gas estratti dal tufo radioattivo di Fiuggi.* Nota di G. Norzì e C. Porlezza, presentata dal Socio R. Nasini.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

Chimica fisica. — *Influenza della configurazione stereochimica su alcune proprietà fisico-chimiche dei colloidi organici* (1). Nota dei dott. G. Buglia e L. Karczag, presentata dal Corrispondente F. Bottazzi.

In questa Nota riportiamo i risultati di alcuni esperimenti fatti allo scopo di conoscere se e quanta influenza abbia la differente configurazione stereochimica di una sostanza sulla proprietà comune a molti colloidi organici di coagulare sotto l'azione del calore. Queste indagini ci parvero interessanti, perchè tendevano a mettere in evidenza l'eventuale influenza di alcuni fattori non ancora presi in considerazione, sulle proprietà generali delle sostanze proteiche.

Gli acidi tartarici ci si presentavano come le sostanze le più adatte a questo scopo, sia perchè di essi è perfettamente noto lo stato fisico e chimico, sia anche perchè potevamo facilmente procurarcele pure, cosa non sempre facile a raggiungere per le altre sostanze che hanno proprietà e caratteri differenziali analoghi. Inoltre, usando gli acidi tartarici avevamo la possibilità di studiare assieme all'influenza degli *antipodi* e della forma *inattiva racemica*, una forma *inattiva per la configurazione propria della sostanza*, come facilmente si rileva confrontando lo schema della loro configurazione:

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto di Fisiologia sperimentale della R. Università di Napoli.

Abbiamo studiato l'influenza di questi acidi tartarici sulla coagulabilità al calore delle sostanze proteiche sia di liquidi organici (siero del sangue), sia di colloidi organizzati (proteine muscolari). Nel primo caso usammo oltre che siero di sangue normale, siero di sangue dializzato per molto tempo sino a raggiungere lo stato di neutralità dell'albumina.

Il metodo d'indagine fu differente a seconda di queste differenti serie di esperimenti, come appresso diciamo.

Esperimenti sul siero di sangue non dializzato.

Per questi esperimenti ci servimmo di uno stesso campione di siero ottenuto dalla coagulazione spontanea del sangue di bufalo.

Il siero raccolto e conservato in tubi da saggio ermeticamente chiusi, venne sterilizzato lasciandolo per sei giorni in termostato alla temperatura di 50°C, per tre ore al giorno.

Dopo questo trattamento il siero, limpidissimo, aveva assunto una reazione nettamente alcalina alle carte di tornasole; tuttavia, al calore coagulava in massa.

Prima di aggiungere gli acidi, il siero veniva centrifugato costantemente per 20′. Per ogni determinazione facevamo le miscele aggiungendo a cc. 4,5 di siero cc. 0,5 della soluzione dell'acido ad una determinata concentrazione, vale a dire aggiungendo cc. 111,1 di soluzione a 1 litro di siero.

Il valore normale della coagulabilità del siero veniva stabilito aggiungendo al siero un volume di acqua corrispondente a quello delle soluzioni di acidi.

La concentrazione degli acidi veniva determinata diluendo con acqua una soluzione madre, controllata mediante una soluzione nota di soda caustica. Di tutte le soluzioni, volta per volta, determinammo anche la conduttività elettrica, per assicurarci della loro esattezza, indipendentemente dalla conoscenza della costante di dissociazione di questi acidi [2].

Appena fatta la miscela (siero più soluzione dell'acido), se ne determinava la coagulabilità, vale a dire il tempo che impiegava a coagulare, servendoci dell'apparecchietto di Sabbatani e Buglia [2].

Un c^3 di liquido era sufficiente per la determinazione.

In tal modo studiammo l'influenza che hanno i diversi acidi tartarici in eguale concentrazione sulla coagulabilità del siero sottoposto a varie temperature costanti, e l'influenza che gli stessi acidi tartarici in diversa concentrazione hanno sulla coagulabilità del siero sottoposto ad unica temperatura costante.

I risultati sono riportati nelle seguenti tabelle:

---

[1] Landolt, *Das opt. Drehungswermögen* ecc., 1902; Werner, *Lehrb. der Stereochemie*, Jena, 1904.

[2] L. Sabbatani e G. Buglia, *Archiv. di Fisiol.*, III, 154, an. 1905.

TABELLA I.

ACIDI	Concentrazione normale	Grammi equivalenti di acido sciolti in 111,1 cc. di H_2O e aggiunti a 1 litro di siero	Conduttività elettrica delle soluzioni a 37° C — (Valori calcolati per interpolazione)	Temperatura	Tempo di coagulazione in minuti secondi
d-tartarico	$^1/_{10}$ n.	0,0111	$\chi = 286,0 \times 10^{-5}$	66°,8	2018
				67°,6	1282
				68°,6	709
				69°,8	354
l-tartarico	$^1/_{10}$ n.	0,0111	278,0 »	66°,8	2591
				67°,6	1391
				68,6°	709
				69°,8	395
r-tartarico	$^1/_{10}$ n.	0,0111	282,0 »	66°,8	1568
				67°,6	1254
				68°,6	629
				69°,8	573
i-tartarico	$^1/_{10}$ n.	0,0111	232,0 »	66°,8	2591
				67°,6	1813
				68°,6	832
				69°,8	518
Cloruro di sodio	$^1/_{10}$ n.	0,0111	1050,0 »	66°,8	2536
				67°,6	1800
				68°,6	1077
				69°,8	682

TABELLA II.

ACIDI	Concentrazione normale	Grammi equivalenti di acido sciolti in 111,1 cc. di H_2O e aggiunti a 1 litro di siero	Conduttività elettrica delle soluzioni a 37° C	Tempo di coagulazione in minuti secondi Temp. 68°,6 C
d-tartarico	1/4 n.	0,0277	—	∞
	1/6 »	0,0184	$\chi = 377{,}9 \times 10^{-5}$	545
	1/10 »	0,0111	286,0 (calcolato per interpolazione)	709
	1/15 »	0,0083	222,4	709
	1/20 »	0,0055	192,2	884
l-tartarico	1/4 n.	0,0277	—	∞
	1/6 »	0,0184	367,9	560
	1/10 »	0,0111	278,0 (calcolato per interpolazione)	709
	1/15 »	0,0083	216,2	886
	1/20 »	0,0055	192,2	968
r-tartarico	1/4 n.	0,0277	—	682
	1/6 »	0,0184	372,9	682
	1/10 »	0,0111	282,0 (calcolato per interpolazione)	629
	1/15 »	0,0083	217,1	791
	1/20 »	0,0055	193,9	873
i-tartarico	1/4 n.	0,0277	—	—
	1/6 »	0,0184	322,6	1636
	1/8 »	0,0138	—	791
	1/10 »	0,0111	232,0 (calcolato per interpolazione)	832
	1/15 »	0,0083	186,0	1022
	1/20 »	0,0055	167,1	1173
Cloruro di sodio	1/4 n.	0,0277	—	1118
	1/6 »	0,0184	1985,0	1095
	1/10 »	0,0111	1050,0 (calcolato per interpolazione)	1077
	1/15 »	0,0083	834,0	1118
H_2O	—	—	—	1309

All'osservazione delle oscillazioni del liquido del manometro annesso all'apparecchio abbiamo sostituito la registrazione grafica mediante una penna scrivente messa in connessione con un tamburello di Marey.

Questo metodo grafico, che elimina le cause d'errore inerenti alle osservazioni individuali, aveva già servito, come ci fu noto in seguito, a Samojloff (Biochem. Zeitschr. *Festband für Hamburger*, 210, an. 1908), per lo studio della coagulazione del sangue.

In ogni tabella, insieme con la concentrazione normale delle varie soluzioni acide, si legge: la quantità in gr. equiv. degli acidi che sciolti in 111,1 cc. di acqua, venivano

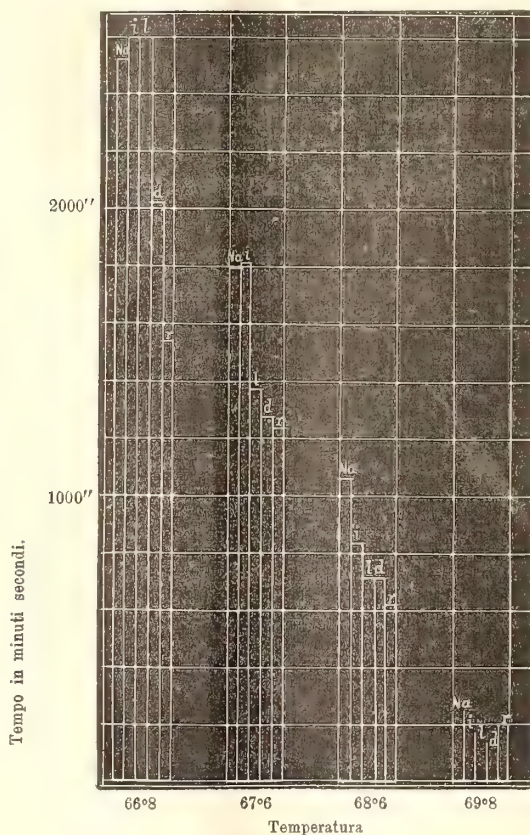



Fig. 1.

aggiunti ad 1 litro di siero; il valore di conduttività elettrica di ogni soluzione d'acido; infine il tempo, in minuti secondi, che il siero del sangue impiega a coagulare ad una determinata temperatura. Nelle tabelle sono riportati inoltre i risultati ottenuti, sperimentando nell'identico modo che per gli acidi tartarici, col cloruro di sodio; così si può fare un confronto fra l'azione di questi acidi e quella di un sale neutro.

I dati numerici delle due tabelle hanno poi permesso di costruire i seguenti due diagrammi, dai quali con maggior evidenza si possono vedere le differenze fra l'azione dei varî acidi tartarici.

Nel primo diagramma (figura 1), corrispondente alla I tabella, sono disegnati diversi gruppi di colonne la cui altezza indica il tempo di coagulazione del siero a varie

temperature dopo l'aggiunta di una stessa quantità dei diversi acidi e di cloruro di sodio; nel secondo, invece (figura 2), corrispondente alla II tabella, è riportato, sulle ordinate il tempo che il siero impiega a coagulare alla temperatura costante di 68°,6 C., e sulle ascisse i gr. equiv. degli acidi e di cloruro di sodio sciolti in 111,1 cc. d'acqua aggiunta a 1 litro di siero.

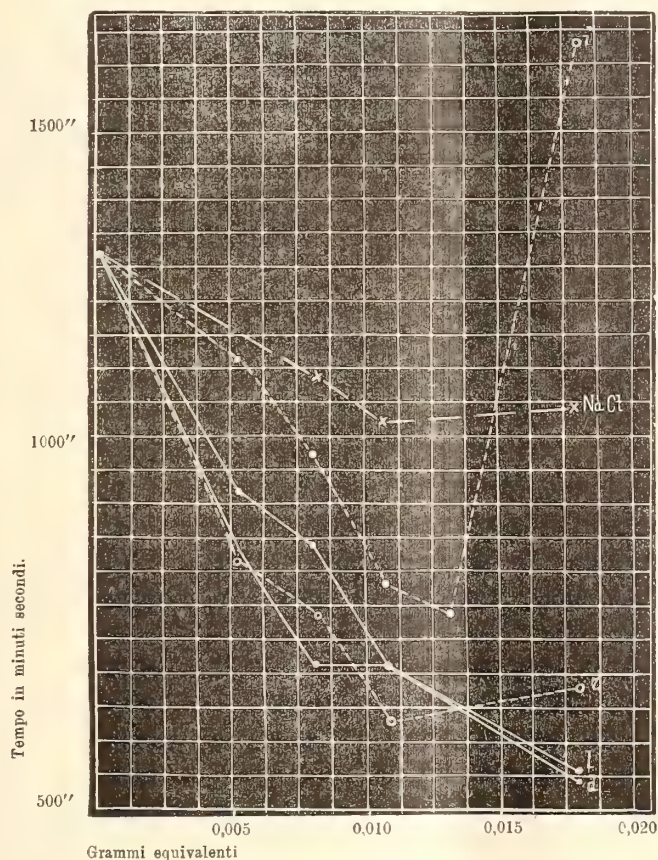



Fig. 2.

Da questi esperimenti sul siero non dializzato risulta che i diversi acidi tartarici hanno una notevole influenza sulla coagulazione termica del siero di sangue.

In generale osservando i valori della II tabella e la direzione delle curve tracciate con una parte di essi (figura 2), si può ritenere che in uno primo tempo accelerano la coagulazione, in un secondo tempo la ritardano sino ad impedirla del tutto. Non tutti però agiscono nell'identico modo nè ad eguale concentrazione; l'acido *i*-tartarico, ad esempio, manifesta un'azione

acceleratrice assai meno intensa e produce l'incoagulabilità del siero a concentrazioni minori degli altri acidi.

Questa differente intensità d'azione farebbe pensare che la diversa configurazione stereochimica di una sostanza possa avere influenza sui fenomeni di coagulazione termica delle sostanze proteiche. Se non che, considerando i valori di conduttività elettrica delle soluzioni degli acidi da noi usate, e riferendoci alla costante di dissociazione stabilita dagli autori per i diversi acidi tartarici, troviamo appunto un'evidente corrispondenza tra la differente intensità d'azione dell'acido *i*-tartarico e il diverso grado di dissociazione di quest'acido rispetto agli altri: l'acido *i*-tartarico che si mostra il meno attivo è anche il meno dissociato; e gli altri acidi tartàrici che presentano un'attività maggiore di quella dell'acido *i*-tartarico, ma prestocchè eguale fra loro hanno anche un grado di dissociazione maggiore di quest'acido e poco diverso fra loro.

Il risultato dunque di questi esperimenti non permette di affermare che la diversa configurazione stereochimica degli acidi tartarici abbia una influenza rilevabile sul processo di coagulazione termica del siero normale.

Chimica-fisica. — *Ricerche chimico-fisiche sulla lente cristallina* [1]. Nota del dott. G. Quagliariello, presentata dal Corrispondente F. Bottazzi.

C) *Esperimenti con soluzioni di* HCl.

Anche per l'acido cloridrico ho seguìto lo stesso metodo che per la soda. Aggiunsi cioè a 9 cmc. di NaCl 0,9 °/₀ 1 cmc. di HCl in concentrazione variante da 0,01 a 1 *n*. La tabella IV e la grafica relativa (fig. 2) mostrano come l'acido cloridrico aumenti, al contrario della soda caustica, la velocità di coagulazione. La curva di velocità con l'acido cloridrico è essenzialmente analoga a quella ottenuta con la soda caustica, nel senso che le variazioni di velocità di coagulazione, sensibilissime alle prime aggiunte di acido, vanno mano mano attenuandosi; ne differisce però in questo, che essa si allontana molto meno dal suo valore iniziale; il che sta a dimostrare che l'azione accelerante dell'acido è in generale molto meno intensa dell'azione inibente dell'alcali.

[1] Lavoro eseguito nel Laboratorio di Fisiologia sperimentale della R. Università di Napoli.

Nei grafici 1 (v. Nota precedente) e 2 sono espressi i valori delle velocità di coagulazione della lente nelle varie concentrazioni di acido e di alcali partendo dal valore

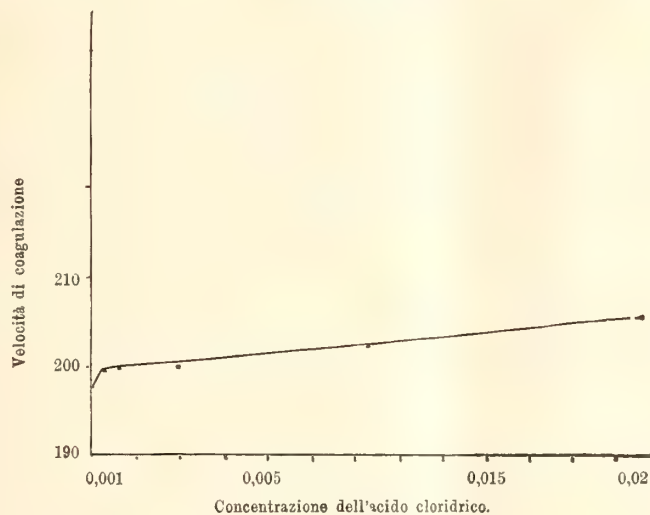



Fig. 2.

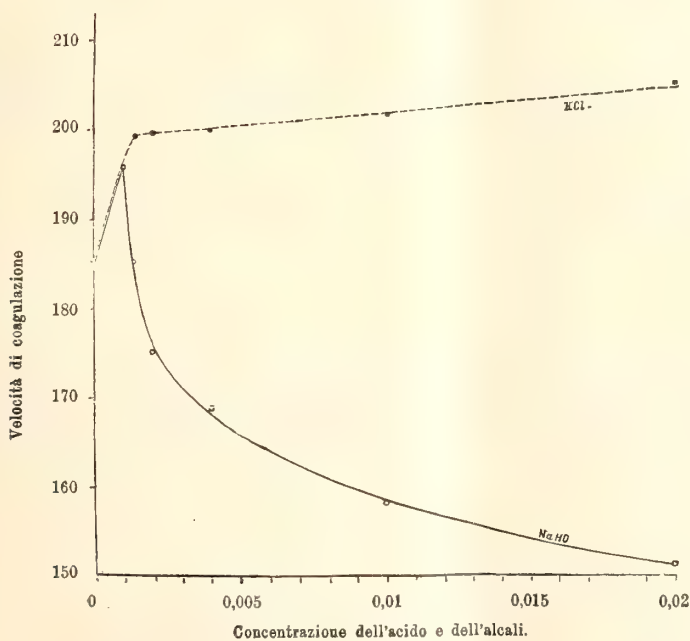



Fig. 3.

nella minima concentrazione e trascurando il valore medio di velocità alla concentrazione 0, nella semplice soluzione cioè di cloruro di sodio.

TABELLA IV.

Influenza dell'acido cloridrico sulla velocità di coagulazione della lente cristallina.

HCl Concentrazione dell'acido nel liquido	P Peso della lente	S Superficie della lente	t Tempo necessario per la coagulazione	$\frac{S}{t}$ Rapporto tra la superficie e il tempo	V Valore medio del rapporto $\frac{S}{t\,t}$ velocità di coagulazione
$\frac{N}{1000}$	0,7513	0,8262	42′	0,0196	0,0197
	0,7923	0,8561	43′	0,0199	
$\frac{N}{750}$	0,7633	0,8531	42′	0,0199	0,0199
$\frac{N}{500}$	0,7690	0,8395	42′	0,0199	0,0199
$\frac{N}{250}$	0,7413	0,8189	41′	0,0199	0,0199
$\frac{N}{100}$	0,5204	0,6500	33′	0,0197	0,0202
	0,7873	0,8525	41′	0,0207	
$\frac{N}{50}$	0,7530	0,8277	40′	0,0206	0,0206
$\frac{N}{20}$	0,7403	0,8181	39′	0,0209	0,0209
$\frac{N}{10}$	0,6852	0,7771	38′	0,0204	0,0204
	0,6860	0,7778	38′	0,0204	
	0,7120	0,7975	39′	0,0204	

Nel grafico 3 sono espressi invece i valori della velocità sia con l'aggiunta di alcali che di acido, partendo appunto dalla velocità nella semplice soluzione di cloruro di sodio.

Per l'acido cloridrico nulla vi è da aggiungere a quanto già ho detto: il nuovo valore alla concentrazione 0 entra benissimo in curva, senza alterarne affatto la fisionomia.

Non così semplicemente stanno le cose per la soda caustica. Mentre dal grafico 1 appare che la soda diminuisce la velocità di coagulazione, e sempre più mano mano che la sua concentrazione aumenta, dal grafico 3 risulta che le concentrazioni minime ananzichè diminuire, aumentano questa velocità; cosicchè di una vera diminuzione non può parlarsi se non oltre la concentrazione 0,0013.

Che la soda a concentrazioni minime non esplichi alcuna azione, non riusciremmo a spiegarlo, specie pensando al contenuto in acido carbonico della comune acqua distillata da laboratorio, ma si resta davvero sorpresi dinanzi ad un'azione contraria a quella che essa esercita decisamente a concentrazione più alta; nè si può attribuire questo aumento di velocità alla diminuzione che la concentrazione totale della soluzione subisce per l'aggiunta di un cmc. 0,01 di NaHO, perchè esso scompare del tutto non appena si aggiunge un cmc. di soda 0,013; sicchè non resta che ammettere che la soda caustica in tracce

minime agisca nello stesso senso dell'acido cloridrico, e che solo quando ha raggiunto una certa concentrazione, per altro piccolissima, incomincia ad agire nel senso contrario.

Ora quest'azione della soda caustica sulla velocità di coagulazione è in tutto analoga a quella riscontrata da Schorr [1] sulla viscosità del siero di sangue dializzato. Egli difatti ha visto, aggiungendo alcali alla soluzione di sieroalbumina, dapprima (fino a una certa concentrazione della soda) elevarsi e poi abbassarsi la viscosità.

Nè le più recenti ricerche di Pauli e Handowsky [2], i quali hanno osservato che gli acidi esercitano sulla viscosità del siero dializzato una influenza del tutto analoga a quella della soda, mi sembra possano impedire questo paragone tra la influenza che gli acidi e gli alcali esercitano sulla viscosità, e quella che essi esercitano sulla velocità di coagulazione delle proteine.

Poichè, se è vero che io per gli acidi non son riuscito a vedere mai una diminuzione di velocità (corrispondente alla diminuzione di viscosità da essi osservata) ciò è dipeso dal fatto che io sperimentavo non su una soluzione di proteine pure (come il siero dializzato), ma su la lente cristallina, nella cui costituzione, come han dimostrato le ricerche di Bottazzi e Scalinci [3], entra fra l'altro un'alcalifacoproteina precipitabilissima dagli acidi, precipitazione, che, rappresentando per se stessa un'alterazione di trasparenza, non può che anticipare il momento della completa opacità. Nè vale il dire che il precipitato è solubile in un eccesso di acido e che l'acidofacoproteina che si forma dovrebbe essere non più coagulabile dell'alcalifacoproteina, sia perchè le acidoproteine sono coagulabili in presenza di sale, sia perchè, come han dimostrato gli stessi Bottazzi e Scalinci, l'acido proteina della lente, anche dializzata, è meno solubile e meno termostabile della alcaliproteina.

Due fatti risultano chiari dai miei esperimenti:

1. *L'influenza degli agenti chimici sulla velocità di coagulazione della lente cristallina è in funzione della superficie della lente stessa.*

2. *La soda (fino a una certa concentrazione) aumenta e poi diminuisce sensibilmente questa velocità; l'acido cloridrico l'aumenta sempre; l'aumento prodotto dall'acido, è molto minore della diminuzione prodotta dalla base.*

[1] K. Schorr, Biochemische Zeitschrift, XIII, 172, 1908.
[2] Pauli u. Handowsky, Biochemische Zeitschrift, XVIII, 340, 1909.
[3] Loc. cit.

Chimica — *Sulle proprietà dell'iodio come solvente crioscopico* [1]. Nota di F. OLIVARI, presentata dal Socio E. CIAMICIAN.

1. La notevole importanza teorica assunta in questi ultimi tempi dal contegno di alcuni solventi inorganici mi ha indotto a riprendere e completare lo studio dell'iodio, proposto recentemente come solvente crioscopico dal Timmermans [2]. In questa Nota preliminare riferisco le mie determinazioni in proposito perchè ho visto che anche il prof. E. Beckmann [3] ha pubblicato una breve Nota sullo stesso argomento comparsa nell'ultimo volume della Z. für anorg. Chemie (B 63, 1, p. 63).

L'iodio, benchè sia dotato di una forte tensione di vapore, è un solvente che può adoperarsi nei comuni apparecchi di Beckmann senza alcuna speciale cautela; il prodotto da me usato fondeva a 113°,4 (corr.). L'abbassamento molecolare venne determinato colle seguenti sostanze AsI_3, PbI_2, SnI_4, HgI_2 e risultò in media eguale a 213 (tav. I), valore assai prossimo a quello trovato da Beckmann ($k = 210$) e ben diverso dal valore $k = 253{,}5$ ottenuto da Timmermans. La divergenza è dovuta al fatto che Timmermans ha calcolato la costante colla formula di van t'Hoff prendendo per base un calore latente di fusione ($w = 11{,}7$) « nicht völlig sicher » [4] e gli parve di averla confermata sperimentalmente. Dalla relazione $k = 0{,}0198 \frac{T^2}{w}$ sostituendo a k il valore 213 si ha $w = 13{,}88$.

2. Un campo di ricerca in cui le esperienze sono da me attivamente proseguite riguarda il comportamento delle sostanze organiche in iodio fuso. Non tutte le sostanze organiche resistono all'iodio fuso, ma un gran numero si possono separare inalterate dalle miscele eliminando l'iodio con iposolfito; questo dimostra che non intervengono combinazioni stabili, non esclude la formazione di composti labili d'addizione.

Delle sostanze che resistono all'iodio ho scelto una numerosa serie in cui sono rappresentate diverse funzioni organiche — idrocarburi e derivati alogenati, chetoni, anidridi, acidi — e ne ho determinato il peso molecolare in iodio.

[1] Lavoro eseguito nel laboratorio di Chimica generale della R. Università di Parma, diretto dal prof. G. Plancher.

[2] Journ. Chem. Phys., 4, pag. 170 (1906).

[3] Sin dal 10 febbraio scorso, come ho dichiarato in un precedente lavoro del dottor Olivari, ho avvertito il prof. Beckmann che nel mio laboratorio si studiava l'iodio come solvente.

G. PLANCHER.

[4] Cfr. Landolt-Börnstein, Tabellen III Auf. pag. 470.

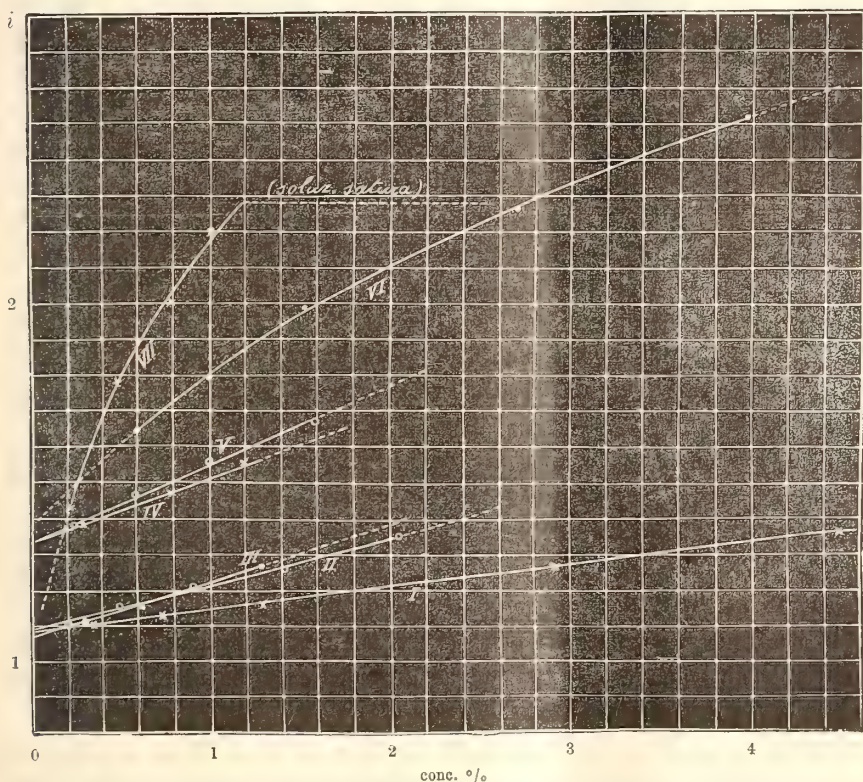
È risultato: 1°) che in generale i pesi molecolari (PM) sono superiori ai teorici e vanno rapidamente aumentando colla concentrazione; 2°) che l'aumento è tanto più rapido quanto più si procede dagli idrocarburi verso gli acidi; 3°) che il PM a diluizione infinita, determinato con una extrapolazione grafica, si avvicina al normale per gli idrocarburi e i loro alogenoderivati, è

I. Dibromobenzolo. — II. Difenile. — III. Naftalina. — IV. Fenantrenchinone. — V. Anidride benzoica. — VI. Ac. β-iodopropionico. — VII. Ac. benzoico.

Fig. 1.

ancora più o meno superiore al teorico per gli altri termini che li seguono nella serie.

Per la natura riassuntiva di questi Rendiconti io non posso qui trascrivere tutti i dati relativi a queste misure; mi limiterò a riportare un grafico (fig. 1) che rappresenta l'andamento dei pesi molecolari di quelle sostanze per le quali il fenomeno osservato è più evidente.

Sull'asse x sono segnate le concentrazioni, sull'asse y i valori del rapporto $i = \frac{\text{PM trov.}}{\text{PM calc.}}$ il quale fornisce un criterio comparativo del come proceda l'aumento dei pesi molecolari.

Quale interpretazione deve darsi a questi risultati?

Innanzi tutto osserviamo che l'iodio è un solvente molto denso ($d = 4,004$ al punto di fusione): ora nello stabilire i pesi molecolari, io ho calcolato le concentrazioni per 100 parti in peso del solvente secondo il metodo comunemente usato di Raoult mentre dovrebbero essere riferite a volumi eguali di soluzione come vuole la teoria di van t'Hoff. Ammesso che le soluzioni in iodio di una determinata sostanza abbiano densità prossime a 4, 1 gr. di sost. in 100 gr. di solvente è in effetto 1 gr. di sost. in un volume di soluzione che si aggirerà intorno a 25 cc., vale a dire 4 gr. in 100 cc. Se le concentrazioni in peso variano semplicemente come la serie dei numeri naturali 1, 2, 3, 4 ecc. Le concentrazioni in volume variano invece circa come i quadrupli 4, 8, 12, 16 ecc. e si allontanano quindi rapidamente dalle condizioni in cui le leggi fondamentali sono a rigore applicabili [1].

Nessuna meraviglia che un così forte aumento della concentrazione provochi un forte aumento dei pesi molecolari il quale faccia supporre a prima vista qualche anomalia dipendente da fenomeni di associazione anche per quelle sostanze, come gli idrocarburi, i chetoni, le anidridi, che hanno comportamento normale.

Di più l'iodio appartiene verosimilmente ai solventi dotati di proprietà associanti: ora è chiaro che l'anomalia crioscopica del soluto aumenterà dagli idrocarburi agli acidi perchè all'effetto del rapido aumento della concentrazione verrà ad aggiungersi il vario grado di polimerizzazione della sostanza sciolta.

Benchè questa spiegazione corrisponda con una certa evidenza ad alcuni risultati ottenuti non è completa nè la sola che possa invocarsi; anche di un'altra causa di anomalia conviene tener conto.

È noto, per le numerose ricerche di Beckmann [2], che il diverso colore delle soluzioni iodiche nei solventi organici non deve essere attribuito ad una diversa grandezza molecolare doll'iodio: questa ha in ogni caso il valore I_2. Si è invece indotti a ritenere che nelle soluzioni violette l'iodio sia presente allo stato libero, nelle soluzioni rosso-brune esso formi dei composti di addizione col solvente del tipo degli idrati [3] aventi la formola generale $I_2 . (R)_n$ in cui R indica la molecola del solvente.

È da supporsi che questi composti molecolari subiscano una dissocia-

[1] Cfr. Garelli e Bassani, Gazz. Chim. ital., 1901, I, p. 407. Il calcolo sopraccitato non ha naturalmente che un valore di orientazione.

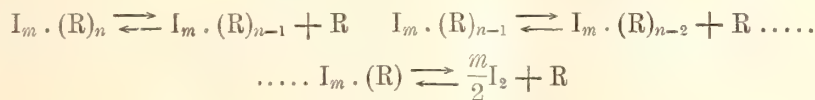
[2] Z. physik. Chem. *2*, pagg. 638 e 715; *4*, pag. 532; *5*, pag. 79; *17*, pag. 107; *58*, pag. 544.

[3] Beckmann e Stok, Z. phys. Chem., *17*, pag. 127; Vaubel, J. prak. Chem., 63, pag. 384; Lachmann. C. Centralblatt, 1903. I, pag. 617; Hantzsch e Vagt, Z. phys. Chem., *38*, pag. 705; Strömholm, Z. phys. Chem., *44*, pag. 721; Hildebrand e Glascock, C. Central., 1909.

zione graduale coll'aumentare della temperatura; semplici esperienze qualitative mostrano però che la loro esistenza, a parte la loro complessità, si estende fra limiti termici molto vasti: infatti le soluzioni rosso-brune non raggiungono il colore violetto neppure al punto di ebollizione anche quando esso si trova a temperatura molto elevata. Sembra allora verosimile ammettere che complessi fra l'iodio e le sostanze organiche esistano pure alla temperatura di fusione dell'iodio e in soluzione nell'iodio fuso: in queste condizioni è più rigoroso assegnare ad essi la formola $I_m \cdot (R)_n$. ([1]).

Ciò posto noi possiamo prevedere quale risultato avranno le determinazioni del peso molecolare delle sostanze R qualora l'iodio si adoperi come solvente: 1°) i PM risultano superiori ai normali solo quando si formino complessi con $n > 1$; 2°) se si considera la dissociazione

$$I_m \cdot (R)_n \rightleftarrows I_m \cdot (R)_{n-1} + R \qquad I_m \cdot (R)_{n-1} \rightleftarrows I_m \cdot (R)_{n-2} + R \ldots\ldots$$

$$\ldots\ldots I_m \cdot (R) \rightleftarrows \frac{m}{2} I_2 + R$$

si comprende come l'aumento della conc. di R favorendo gli equilibri superiori conduca ad un aumento più o meno rapido dei pesi molecolari; 3°) la anomalia sarà tanto più forte quanto maggiore si ritiene essere l'attitudine delle sostanze organiche alla formazioni di complessi in genere: attitudine che nella serie da me studiata varia appunto in ordine crescente dagli idrocarburi agli acidi.

Le conseguenze della ipotesi fatta sono in buon accordo coi risultati; probabilmente l'anomalia dei pesi molecolari in iodio deve attribuirsi ad entrambe le cause considerate le quali si integrano in modo che non riesce agevole stabilire qual parte competa ad ognuna di esse. La circostanza che a grande diluizione i PM sono ancora superiori ai teorici per i composti ossigenati, sembrerebbe indicare che la stabilità di complessi $I_m \cdot (R)_n$ con $n > 1$ si estende oltre le piccole concentrazioni accessibili alle misure crioscopiche perchè se si trattasse soltanto di anomalia dovuta al rapido aumento della concentrazione o a polimerizzazione del soluto il PM avrebbe dovuto raggiungere il suo valore normale (ad eccezione degli acidi) già alle ordinarie concentrazioni.

3. Lewis e Wheeler ([2]) hanno dimostrato che le soluzioni di ioduro potassico in iodio fuso conducono la corrente tanto bene quanto le soluzioni acquose benchè l'iodio abbia una costante dielettrica assai bassa (circa 10).

([1]) Vedi un interessante recentissimo lavoro di E. Beckmann (Lieb. Annalen, 367, pag. 271) sul comportamento delle N-alchilaldossime rispetto all'iodio in cui l'autore ottiene per cristallizzazione dalle soluzioni miste in benzolo, iodocomplessi del tipo $I_3 \cdot (R)_2$. $I_5 \cdot (R)_2$, $I_5 \cdot (R)_3$ alcuni dei quali hanno un punto di fusione notevolmente superiore a quello dei componenti. Cfr. anche Hantzsch e Denstorff. Lieb. Ann., 349, pag. 1.

([2]) Z. phys. Chemie, *56*, pag. 179 (1906).

Ora col criterio del peso molecolare interessa stabilire lo stato degli elettroliti in soluzione nell'iodio, stato di cui la conducibilità è un altro elemento di giudizio. È noto infatti che il grado di dissociazione determinato coi metodi osmotici non si accorda quasi mai con quello calcolato col metodo della conducibilità; talvolta accade che le misure crioscopiche od ebullioscopiche non dimostrino affatto la dissociazione della sostanza sciolta anzi rivelino che essa è polimerizzata. Questo è appunto il caso dell'iodio: le mie misure relative agli ioduri $(CH_3)_5NI$, KI, CaI_2 e SrI_2 (tav. II) conducono a pesi molecolari più elevati e talvolta in modo notevolissimo. Si osservi che, per le mie recenti ricerche sui poliioduri [1], i risultati si riferiscono a questi complessi quando esistono in soluzione e che la formazione di composti $RI.nI_2$ non può in alcun modo invocarsi, come erroneamente suppose Timmermans, a spiegare la polimerizzazione osservata [2].

Dunque, se le esperienze di Lewis e Wheeler hanno una portata generale, lo stato degli elettroliti in soluzione nell'iodio è caratterizzato da una rilevante dissociazione e polimerizzazione contemporanee.

È poi da chiedersi se fra la grande tendenza dell'iodio alla formazione di complessi col soluto e il suo potere dissociante possa stabilirsi quella relazione di causa ed effetto che è il fondamento delle teorie chimiche della dissociazione elettrolitica e sulla quale ormai generalmente si insiste quando la costante dielettrica non è in accordo colla forza ionizzante dei solventi.

Una spiegazione di tal genere sembra fin d'ora difficilmente sostenibile; come Walden ha già rilevato « Solventien mit ausgesprochener Tendenz zu Additionen können sowohl ein sehr grosses, als kein messbares Ionisierungsvermögen besitzen » [3].

4. Lo zolfo possiede in iodio la grandezza molecolare S_8. Tuttavia in soluzione diluita si ottengono valori più piccoli; questo andamento, spesse volte osservato, conferma le mie prime misure [4].

È con ciò dimostrata la inesistenza di parziale isomorfismo fra zolfo e iodio al contrario di quanto ha dedotto Ephraim [5] coll'analisi termica delle miscele dei due elementi.

Il peso molecolare del selenio è dell'ordine di grandezza Se_2: si confronti la mia precedente Nota su questo argomento.

Il tellurio si combina direttamente coll'iodio fuso. I testi indicano che si forma TeI_2; alcune misure eseguite con un campione di tellurio « Kahlbaum » (94 % Te) mostrano infatti che i pesi molecolari si avvicinano al valore Te = 127,6.

(1) Rend. Acc. Lincei, vol. XVII, 2° sem., pag. 717.
(2) Rend. Acc. Lincei, vol. XVII, 2° sem., pag. 721.
(3) Z. anorg. Chem., *29*, pag. 395.
(4) Rend. Acc. Lincei, vol. XVII, 2° sem., pag. 512.
(5) Z. anorg. Chem., *58*, pag. 338.

I dati relativi sono riassunti nella tav. III.

TAVOLA I.

conc. %	Δ	k	conc. %	Δ	k
	$AsI_3 = 455{,}91$			$PbI_2 = 460{,}85$	
0,3023	0,142	214,1	0,5864	0,27	212,3
1,013	0,47	211,5	0,3130	0,145	213,5
	$HgI_2 = 453{,}94$		1,0280	0,48	215,2
0,2471	0,115	211,3		$SnI_4 = 626{,}88$	
1,493	0,70	212,9	1,176	0,40	213,3
2,943	1,38	212,8	2,544	0,86	211,9
3,743	1,76	212,2	0,8187	0,28	214,4
0,3916	0,185	214,4	1,953	0,66	215
0,6594	0,31	213,4	3,124	1,06	212,7
0,9515	0,44	210	4,305	1,445	210,4

TAVOLA II.

conc. %	Δ	PM	conc. %	Δ	PM
	$(CH_3)_4NI = 200{,}9$			$CaI_2 = 293{,}8$	
0,4591	0,38	257,4	1,812	0,37	1043
0,8949	0,71	268,4	2,140	0,435	1048
0,2797	0,23	259	4,675	0,855	1165
1,195	1,15	273			
	$KI = 166$			$SrI_2 = 341{,}34$	
0,7814	0,725	229,6	1,649	0,39	900,6
0,8637	0,77	238,9	4,955	0,98	1077
0,750	1,55	240,5			

TAVOLA III.

conc. %	Δ	PM	conc. %	Δ	PM
	Solfo $S_8 = 256$			Tellurio $Te = 127{,}6$	
0,3854	0,365	225	0,3360	0,45	159
0,5420	0,48	241	0,7425	0,95	163
0,8951	0,75	254	0,7685	1,01	162
1,543	1,27	258	1,425	1,87	162,3
2,360	1,91	263	1,865	2,32	171,2

Chimica. — *Tentativo di sintesi asimmetrica con la luce polarizzata circolamente* (1). Nota di M. Padoa, presentata da G. Ciamician.

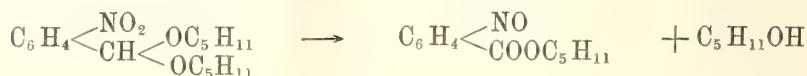
Il problema della origine naturale dei corpi otticamente attivi fu posto fin dai tempi di Pasteur. Questi pensava che per la formazione di un corpo otticamente attivo in una reazione, occorresse l'intervento di un'*azione di dissimmetria* che poteva essere anche fisica.

Le Bel e Van't Hoff suggerivano a tal uopo l'uso della luce polarizzata circolarmente fatta agire in modo da produrre corpi otticamente attivi.

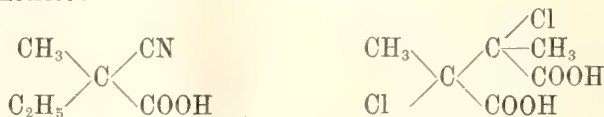
La luce polarizzata circolarmente appare infatti come uno dei mezzi più frequenti di cui possa valersi la natura; secondo A. Byk (2) essa, che si trova sempre commista alla luce ordinaria, deve certamente condurre al risultato desiderato. In questo senso fece dei tentativi Cotton (3), che dà anche un istruttivo resoconto dello stato attuale della questione.

Il Cotton tentava di rendere attive soluzioni di racemato di rame facendovi agire la luce polarizzata circolarmente e pensando che l'uno dei due componenti otticamente attivi venisse distrutto più rapidamente dell'altro — e ciò in corrispondenza del diverso potere assorbente degli antipodi ottici rispetto alla luce polarizzata destra e sinistra. Queste esperienze ebbero risultato negativo.

Freundler (4) pensò di far agire la luce polarizzata circolarmente sull'acetale amilico *r* dell'aldeide o-nitrobenzoica. Si forma, secondo la reazione di Ciamician e Silber, l'etere amilico dell'acido o-nitrobenzoico e dell'alcool amilico.

$$C_6H_4<{NO_2 \atop CH<{OC_5H_{11} \atop OC_5H_{11}}} \longrightarrow C_6H_4<{NO \atop COOC_5H_{11}} + C_5H_{11}OH$$

Ma nessuno dei due prodotti risultò otticamente attivo.

Henle e Haakh (5) partirono pure da due acidi contenenti atomi di carbonio asimmetrico:

$$\begin{matrix} CH_3 \diagdown & & \diagup CN \\ & C & \\ C_2H_5 \diagup & & \diagdown COOH \end{matrix} \qquad \begin{matrix} & & \diagup Cl \\ CH_3 \diagdown & & \diagup C \leftarrow CH_3 \\ & C & \diagdown COOH \\ Cl \diagup & & \diagdown COOH \end{matrix}$$

(1) Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica Generale della R. Università di Bologna.

(2) Berichte, XXXVII, 4696.

(3) Journal de Ch. Phys., 1909, 81.

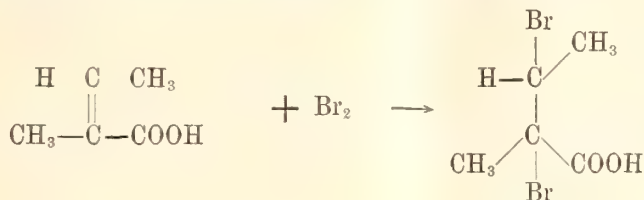
(4) Bull. Soc. Ch. Fr. 1907, 657.

(5) Berichte, 1908, 4261.

Da questi, per azione della luce polarizzata circolarmente, eliminarono anidride carbonica utilizzando l'azione catalitica dei sali d'uranile. Ma non ottennero che corpi inattivi.

Io pensai che avrebbe avuto maggior probabilità di successo un tentativo fatto utilizzando una reazione nella quale avvenisse la formazione dell'atomo di carbonio asimmetrico. Come tale mi si presentò la bromurazione dell'acido angelico. Dico subito che però anche il mio tentativo si risolse negativamente.

Wislicenus [1] ha trovato che facendo agire il bromo sull'acido angelico, in modo che quest'ultimo si trovi sempre in eccesso, si hanno risultati completamente diversi, secondo che si agisce al buio o alla luce.

$$\begin{matrix} H & C & CH_3 \\ & \| & \\ CH_3{-} & C & {-}COOH \end{matrix} + Br_2 \longrightarrow \begin{matrix} & Br & \\ & | & CH_3 \\ H{-} & C & \\ & | & \\ CH_3 & C & COOH \\ & | & \\ & Br & \end{matrix}$$

Nel primo caso si forma quasi totalmente del bibromuro dell'acido angelico; nel secondo caso quasi esclusivamente il corrispondente derivato dell'acido tiglico. Così, in esperienze a luce diffusa in ambiente ben rischiarato, Wislicenus ottenne 11,26 % del primo e 88,74 del secondo.

La formazione del derivato tiglico è dunque una reazione che risponde al requisito di essere determinata dalla luce; in essa si formano due atomi di carbonio asimmetrico. La reazione inoltre è più rapida delle altre citate, poichè con buona illuminazione può essere condotta a termine in un paio di ore; ciò diminuisce i pericoli della racemizzazione dei corpi attivi eventualmente formati.

Parte sperimentale. — L'acido angelico che mi occorreva lo estrassi da un olio di camomilla romana fornito dalla casa Schimmel e C. di Miltitz.

Dopo averlo saponificato con potassa a lieve calore, separai l'acido angelico dal tiglico, che era presente, in parte col metodo di Fittig [2], basato sulla diversa solubilità dei sali di calcio dei due acidi, e in parte col metodo di Wislicenus (che consiste nel far congelare la miscela dei due acidi). Ottenni dell'acido angelico che si separò in grossi cristalli dall'etere di petrolio e fondeva esattamente a 45°, come indica Wislicenus.

Anzitutto eseguii una prova di bromurazione nelle condizioni indicate da Wislicenus per ottenere il bibromuro dell'acido tiglico. Gr. 0,04 di acido angelico sciolti in 2 ccm. di solfuro di carbonio vennero esposti alla luce

(1) Liebigs Ann. *272*, 55.
(2) Liebigs Ann. *283*, 105.

solare, mantenendo fredda la soluzione con ghiaccio. Gr. 0,08 di bromo sciolti in 2 ccm. di solfuro di carbonio, vennero aggiunti gradualmente. A bromurazione terminata, la soluzione svaporata lasciò un corpo cristallino che fondeva a 75°. Il p. f. del bibromuro tiglico puro essendo 87°,5, si vede che la bromurazione aveva condotto, conforme ai dati di Wislicenus, ad una miscela di bibromuro dell'acido tiglico e bibromuro dell'acido angelico, in cui il primo si trovava presente in quantità assai preponderante.

Verificai poi, esaminandone al polarimetro una soluzione al 10 °/₀ in solfuro di carbonio, che l'acido angelico da me ottenuto non conteneva come impurità alcun corpo otticamente attivo.

Per eseguire l'esperienza di bromurazione alla luce polarizzata circolarmente, dovetti adottare una disposizione speciale, essendo necessario raffreddare con ghiaccio. La soluzione d'acido angelico, gr. 0,35 in 5 ccm. di solfuro di carbonio, era contenuta in un piccolo palloncino; nel collo di questo passava un tubo proveniente da un piccolo recipiente di vetro munito di robinetto, nel quale si trovava una soluzione di gr. 0,70 di bromo in 5 ccm. di solfuro di carbonio.

Il palloncino si trovava nell'interno di una scatoletta di legno: il tubo del recipiente superiore passava attraverso un tappo che intercettava completamente la luce; nel fianco della scatoletta, in faccia al palloncino, era praticato un foro, di fronte al quale era applicato un grosso nicol provvisto di una lamina di mica $^1/_4$ d'onda spostata di 45° in senso negativo rispetto alla diagonale minore del nicol. Tale disposizione permette di ottenere, per una data lunghezza d'onda, dei raggi polarizzati circolarmente, per le altre lunghezze d'onda dei raggi più o meno ellittici. Per raffreddare convenientemente la soluzione feci costruire una cassetta che ne conteneva un'altra sospesa nel suo interno; un largo tubo faceva comunicare la cassetta interna coll'esterno; ponendo in quest'ultima la scatoletta di legno sopradescritta, provvista del nicol, si poteva far passare la luce attraverso il nicol. Il raffreddamento si otteneva riempiendo di ghiaccio e sale il vano fra le due cassette,

Dopo aver preparato tutto quanto e aver lasciato che il raffreddamento divenisse sufficiente, si fece la bromurazione esponendo l'apparecchio alla luce solare. L'operazione ebbe la durata di ore 1 $^1/_2$ circa. La soluzione venne subito svaporata per eliminare traccie di bromo non combinato; ridisciolto il prodotto in ccm. 7 circa di solfuro di carbonio, lo esaminai al polarimetro in un tubo lungo cm. 10. Ma, entro i limiti degli errori d'osservazione, non potei osservare nessuna deviazione.

Cosicchè bisogna concludere che anche in questo caso la luce polarizzata circolarmente si manifesta inefficace allo scopo prefisso, oppure che la quantità di prodotto attivo formato è tanto minima da sfuggire all'osservazione o ancora che è avvenuta la racemizzazione.

Chimica. — *Sintesi di chetoni delle indolenine* (1). Nota di G. Plancher e D. Giumelli, presentata dal Socio G. Ciamician.

Tra i composti indoleninici e metilendolinici mancavano finora le aldeidi ed i chetoni. Si conoscono bensì nella serie metilenindolenica dei C — acetil e benzoilderivati, ma come ebbe a mostrare uno di noi, la loro natura chetonica non è nettamente dimostrata (2). Esistono invece dei derivati aldeidici e chetonici, e più precisamente delle aldossime e delle chetossime delle indolenine.

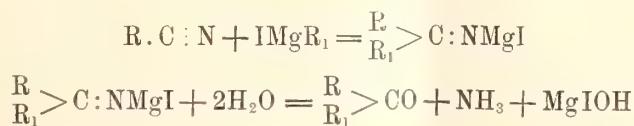
Come è noto, per le ricerche di Plancher ed allievi, le indolenine α-metilate per azione dell'acido nitroso trasformano il loro metile nel gruppo formossimico — CH = NOH dando aldossime, e le α-etilate ed in genere quelle a radicale più lungo, trasformano il loro CH_2R in — C:NOH — R dando così chetossime (3).

Si cercò a diverse riprese ed in diversi modi di ottenere da questi corpi le corrispondenti aldeidi e chetoni liberi, però i diversi metodi impiegati non diedero finora buoni risultati.

L'ottenere dette aldeidi e detti chetoni era interessante per due diversi scopi. Prima di tutto per studiare le loro proprietà di fronte ai predetti acetilderivati, secondariamente per metterli in relazione colle suddette ossime, confermando così la interpretazione data della reazione dell'acido nitroso sulle indolenine.

La elegante reazione di E. Blaise (4) doveva servire al nostro scopo. Blaise ha trovato che facendo agire i magnesioalchilalogenuri di Grignard sui nitrili si formano i corrispondenti chetoni

$$R.C:N + IMgR_1 = {R \atop R_1}{>}C:NMgI$$

$${R \atop R_1}{>}C:NMgI + 2H_2O = {R \atop R_1}{>}CO + NH_3 + MgIOH$$

Partendo dunque dal dimetilindolenilformonitrile I si doveva arrivare al dimetilinidolenil.α.metilchetone II e da questo per azione dell'idrossilamina si doveva giungere alla dimetilindolenil.α.acetossima III, la stessa chetos-

(1) Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica generale della R. Università di Parma.

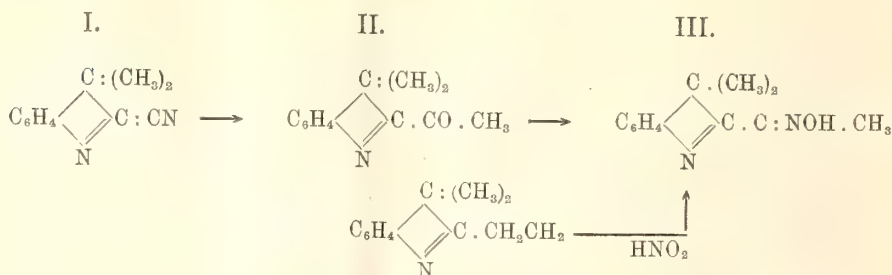
(2) Gazz. Chim. ital., *27*, II, 696, 400; *28*, II, 36 e 356 e seg.

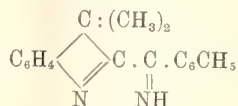
(3) Gazz. Chim. ital., *32*, II, 428.

(4) Compt. Rend. de l'Ac. des sciences, *132* 38; *133*, 299.

sima che si ottiene facendo agire l'acido nitroso sulla $\beta\beta$-dimetil-α-etilindolenina (1).

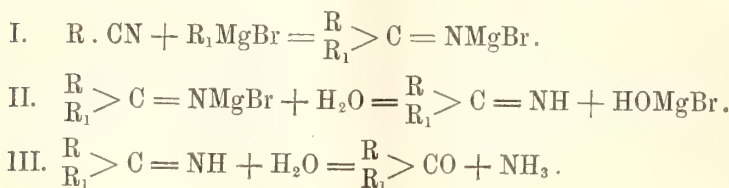
I. $C_6H_4 \left\langle \begin{matrix} C:(CH_3)_2 \\ \\ N \end{matrix} \right\rangle C:CN$ ⟶ II. $C_6H_4 \left\langle \begin{matrix} C:(CH_3)_2 \\ \\ N \end{matrix} \right\rangle C.CO.CH_3$ ⟶ III. $C_6H_4 \left\langle \begin{matrix} C.(CH_3)_2 \\ \\ N \end{matrix} \right\rangle C.C:NOH.CH_3$

$C_6H_4 \left\langle \begin{matrix} C:(CH_3)_2 \\ \\ N \end{matrix} \right\rangle C.CH_2CH_2$ —— HNO_2 ⟶ III.

Questo progetto venne realizzato, non solo, ma si potè vedere che il chetone II è una sostanza molto reazionabile che reagisce con tutti i reattivi dei chetoni e che la sua ossima è identica a quella ottenuta coll'acido nitroso dalla dimetiletilindolenina. Migliori rendimenti si ottengono operando col bromuro di fenilmagnesio. In tal caso però invece del chetone si ottiene il composto immidico

$$C_6H_4 \left\langle \begin{matrix} C:(CH_3)_2 \\ \\ N \end{matrix} \right\rangle C.\underset{\underset{NH}{\|}}{C}.C_6CH_5$$

che è appunto il prodotto intermedio di questa reazione di Blaise che procede così:

$$\text{I.}\quad R.CN + R_1MgBr = {R \atop R_1}\!>C = NMgBr.$$

$$\text{II.}\quad {R \atop R_1}\!>C = NMgBr + H_2O = {R \atop R_1}\!>C = NH + HOMgBr.$$

$$\text{III.}\quad {R \atop R_1}\!>C = NH + H_2O = {R \atop R_1}\!>CO + NH_3.$$

Non è a mia cognizione che sia mai stato isolato in questa reazione un termine intermedio corrispondente a questo immidoderivato. Questo immidoderivato non dà facilmente la III fase della reazione, però scambia facilmente l'$=NH$ coi reattivi dei chetoni come sarebbe la nitrofenilidrazina, l'idrossilamina ecc.

Azione del ioduro di metilmagnesio sul $\beta\beta$-dimetilindolenil-α-formonitrile.

Il prodotto di partenza fu descritto come liquido (2) nelle successive preparazioni, fatte in modo da evitare il riscaldamento della massa prove-

(1) Gazz. Chim., XXXII (1902) II, 428.

(2) Gazz. Chim. ital., XXIX, I, 114.

niente dall'azione dell'anidride acetica sulla $\beta\beta$-dimetilindolenil-α-formossima, estraendo cioè il prodotto neutralizzato con carbonato sodico a freddo con etere e distillandolo al vapor d'acqua, dopo distillazione nel vuoto solidifica e fonde a 38° circa.

Gr. 1,6 di magnesio in striscie, ben pulito e seccato, trattasi colla quantità lievemente eccedente di ioduro di metile in presenza di 20 gr. di etere anidro, dopo spontanea reazione si scalda a ricadere per un'ora circa: indi raffreddato il tutto con ghiaccio, vi si fanno sgocciolare dentro 10 gr. di nitrile sciolti in alquanto etere. Dapprima la soluzione si colora, indi ogni goccia separa un precipitato. Si riscalda a ricadere per circa un'ora e quindi si decompone con acqua ghiacciata che contiene alquanto cloruro ammonico per sciogliere il precipitato del magnesio. Si estrae con etere si secca con solfato di soda anidro. Il residuo resinoso lentamente cristallizza. Il prodotto filtrato su piastrina si ricristallizza dall'etere di petrolio. Fonde a 130° in aghi volatilissimi.

In operazioni successive è stato utile distillare il prodotto greggio al vapor d'acqua raccogliendo il prodotto in collettore raffreddato. Si ottiene il prodotto in aghi lunghissimi, molto volatili e abbastanza puri. All'analisi ha mostrato di possedere la composizione $C_{12}H_{13}ON$.

Calcolato % per $C_{12}H_{13}ON$		Trovato %
C	77,00	76,69
H	6,95	7,40
N	7,48	7,60-7,51

Questo chetone è una sostanza sensibile agli acidi e che facilmente si resinifica. Con iodio e potassa dà la reazione dell'iodoformio.

Ossima. — Questo corpo si forma facilmente trattando quantità equivalenti di chetone con cloridrato di idrossilamina e carbonato sodico, in soluzione alcoolica acquosa e scaldando a circa 40°. Per diluizione precipita una sostanza bianca che si filtra e si cristallizza dal benzolo. Si separa in rosette e fonde a 173°-174°.

All'analisi ha mostrato di possedere la composizione $C_{12}H_{14}N_2O$.

Calcolato % per $C_{12}H_{14}ON_2$		Trovato %
C	71,28	71,18
H	6,93	7,05
N	13,89	14,20

Quantunque il punto di fusione non concordi esattamente con quello trovato antecedentemente (175°), pure la sostanza è identica al prodotto dell'acido nitroso sulla dimetiletilindolenina [1] come risulta dalla prova di fusione delle due sostanze mescolate.

[1] Gazz. Chim., XXXII (1902) II, 428.

Semicarbazone. — Si mescolano in alcool acquoso quantità equivalenti di cloridrato di semicarbazide, acetato potassico e chetone. Tenendo la soluzione a 40° per un giorno, si separa un po' di sostanza solida rossiccia. Diluendo con acqua ed evaporando l'alcool si ha un precipitato che si ricristallizza dall'alcool e si ha in scaglie che fondono a 242°.

Ha la composizione $C_{13}H_{16}ON_4$.

Calcolato °/₀ per $C_{13}H_{16}ON_4$		Trovato °/₀
N	22,95	23,33

Azione del bromuro di fenilmagnesio sul nitrile predetto.

Sul reattivo di Grignard preparato in etere secco, da gr. 1,6 di magnesio e gr. 3 di bromobenzolo, si fanno cadere goccia a goccia agitando e raffreddando con ghiaccio gr. 10 di nitrile sciolto in poco etere secco. Si ha una viva reazione e man mano si va separando un composto solido. Si scalda per un'ora a bagnomaria indi si mescola il tutto con acqua e ghiaccio si addiziona di un poco di cloruro ammonico, si estrae con etere e si secca su solfato sodico.

Distillando l'etere, resta una sostanza solida, che cristallizzata ripetutamente dall'etere di petrolio fonde a 103°,5. Resta indietro una notevole quantità di sostanza peciosa che non cristallizza.

Anzichè essere un chetone ha la composizione corrispondente all'imminoderivato, cioè $C_{17}H_{16}N_2$.

Calcolato °/₀ per $C_{17}H_{16}N_2$		Trovato °/₀
C	82,26	82,16
H	6,45	6,67
N	11,30	11,47

Per il composto chetonico si richiede °/₀ N 5,26.

Che questa sostanza abbia realmente la formola assegnatale risulta dal fatto che essa scambia il proprio $=NH$ coi reattivi dei chetoni; dà cioè un'ossima e un nitrofenilidrazone.

Ossima. — Si prepara aggiungendo alla soluzione alcoolica concentrata del chetone la soluzione alcoolica acquosa di idrossilamina da cloridrato di idrossilamina e carbonato sodico. La soluzione limpida tenuta in termostato a 40° per 10 ore separa dei prismetti e delle goccie oleose. Evaporando l'alcool e raccogliendo la poltiglia cristallina e cristallizzandola dall'alcool si ha in bei prismi che fondono a 205° ed hanno la composizione $C_{17}H_{16}ON_2$.

Gr. 0,0918 di sostanza diedero gr. 0,2595 di CO_2 e gr. 0,0525 H_2O
» 0,0994 » » cc. 8,6 di N a 22° e 755 mm. sull'acqua
» 0,1438 » » » 13,9 » 23° e 761 »

Calcolato °/₀ per $C_{17}H_{16}ON_2$		Trovato °/₀
C	77,27	77,10
H	6,10	6,40
N	10,62	10,89-10,85

p-*Nitrofenilidrazone.* — Si ottiene aggiungendo alla soluzione alcoolica tiepida e satura una soluzione egualmente satura di *p*-nitrofenilidrazina in alcool e qualche goccia di acido acetico. Fonde a 209° in un liquido rosso. Non fu analizzato.

Abbiamo cercato le condizioni in cui il composto imminico si trasforma in chetone è questo il quesito che sarà l'oggetto di una prossima comunicazione.

Intanto però è utile mettere in rilievo che i risultati comunicati confermano la costituzione data alle ossime indoleniniche.

Fisiologia vegetale. — *Assorbimento elettivo di ioni nelle radici.* Nota di E. PANTANELLI e M. SELLA, presentata dal Socio R. PIROTTA.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

Zoologia. — *Intorno ad un Fillosserinino del Populus alba* [1]. Nota (20ª) di BIANCA BONFIGLI, presentata dal Socio B. GRASSI.

È stato riscontrato quest'anno assai abbondante sui pioppi bianchi quel fillosserinino che già l'anno passato il prof. Grassi e la dr. Foà avevano raccolto in pochi esemplari a Fauglia ed indicato come una forma vicina a quella vivente sui salici (« una fillossera del gattice che per ora non abbiamo distinto da quella del salice »), riserbandosi di farla poi oggetto di studî ulteriori. Frattanto al principio di quest'anno il Börner pubblicava di aver ricevuto dal Del Guercio dei preparati di quella forma che il Del Guercio stesso aveva nominata nel 1900 *Chermes populi* e il Mordvvilko nel 1908 *Guercioia populi;* il Börner stabiliva che il presunto chermide dei pioppi era un vero e proprio fillosserinino riconoscibile dalla *Phylloxerina salicis* « per quanto fino ad ora sappiamo solo per la mancanza del 5° e 6° stigma addominale ».

Apparve allora che la « fillossera del gattice » di Fauglia (Toscana) non dovesse essere altro che il fillosserinino indicato dal Börner; il prof. Grassi dette a me l'incarico di descrivere con una certa ampiezza la forma trovata in Toscana.

Abbiamo cercato quest'anno fino dalla primavera la *Guercioia populi* (Mordvv. Börner) (*Chermes* [*Adelges*] *populi* Del Guercio) tenendo presente la descrizione e l'habitat della specie, indicati già dal Del Guercio nel 1900 e riferiti sommariamente dal Mordvvilko nel 1908.

[1] Dal Laboratorio di Anatomia Comparata della R. Università di Roma.

Il Del Guercio nel *Prospetto dell'Afidofauna italica* scriveva:

« Foemina aptera evidenter haud lanuginosa, aurantiaca, vel flava, aut « straminea. Galla lobulata, moriformis, vel botrytoides, alba.

« ..... L'insetto l'ho raccolto nella primavera, nell'estate e nell'autunno, « mentre formava galle, alterando le gemme non ancora schiuse del *Populus* « *alba* delle Cascine di Firenze ».

Debbo dire che malgrado le pazienti e ripetute ricerche fatte a Roma, a Fauglia ed anche (dal prof. Grassi) alle Cascine di Firenze, non siamo riusciti mai a trovare le galle in discorso, nè il loro ospite; abbiamo invece ritrovato dappertutto la « fillossera del gattice » dell'anno passato, che è con tutta probabilità identica a quella accennata dal Börner. Ma essa dovrebbe allora, secondo le indicazioni del Börner, non essere altro che il *Chermes populi* di Del Guercio. Eppure, come sia lontana da esso, si rileverà facilmente, ove si pensi che la nostra forma fu da noi trovata esclusivamente come attera, solo sulla corteccia del tronco e dei rami, ad una certa distanza od al livello del terreno; allo stato adulto poi essa ha il dorso adorno di lunghissimi e numerosi filamenti cerei, che si ripiegano in fuori, dando all'animale l'aspetto di una minuscola fontana a pioggia.

Evidentemente la forma descritta dal Börner, e che corrisponde alla nostra, dev'essere totalmente diversa da quella descritta come *Chermes populi* dal Del Guercio (= *Guercioia populi* Mord.) nel 1900 (¹).

Bisogna dunque tener distinta la prima dalla seconda ed io proporrei per quella il nome di *Pseudochermes populi.*

Lo *Pseudochermes populi* è riconoscibile dalla *Phylloxerina salicis* per il numero degli stigmi addominali, per le ghiandole ceripare e per la disposizione del secreto cereo.

Gli stigmi addominali sono nella gran maggioranza dei casi cinque e non quattro, come dice il Börner. Talvolta rimane irriconoscibile l'ultimo stigma e si potrebbe credere che esso manchi davvero, da una o da ambedue le parti; non si può però stabilire con certezza se si tratti veramente di anomalia o piuttosto del risultato di insufficienti mezzi di dimostrazione.

Le aree a cui corrispondono le ghiandole ceripare sono molto più grandi di quelle della *Phylloxerina salicis* (due o tre volte) e lasciano liberi sul dorso solo spazi molto ristretti; ciò permette di distinguere con molta facilità questo fillosserinino dall'altro.

Nella *Phylloxerina salicis* ciascuna ghiandola (astrazione fatta dal pelo che porta) si mostra, veduta in superfice, come costituita di areole punteggiate e infossate, assai bene separate l'una dall'altra; esse sono relativamente poche e spiccano sulle ornamentazioni generali della cuticola libera dalla ghiandola. Nello *Pseudochermes populi* invece ciascuna ghiandola si mani-

(¹) Il Del Guercio poi nel 1908 (*Sulla sistematica e sulla biologia dei fillosserini*) disegna una testa di *Chermes populi* che è totalmente differente da quella della nostra forma.

festa costituita da areole che in linea generale si possono dire più avvicinate le une alle altre e passano poi senza troppo stacco al disegno delle ornamentazioni del dorso. Dalla disposizione che dà luogo al passaggio assai graduale dal disegno esterno della ghiandola ceripara al disegno generale della cuticola dorsale, nasce questa conseguenza, che talora le ghiandole ceripare accessorie (di queste parlerò poi ancora in seguito) si presentano tali da far dubitare che siano piuttosto semplici aree non ghiandolari, che circondano dei peli e che si distinguono più o meno dal rimanente disegno integumentale; lo stesso accade spesso anche per le ghiandole principali degli ultimi segmenti dell'addome, specialmente nelle forme non ancora in abito definitivo.

Nel dorso della fillosserina del salice, invece è molto più facile stabilire quali siano le vere aree ghiandolari e quali le aree non ghiandolari (aree di semplici peli).

Tutto quanto ho detto fin qui intorno alle ghiandole ceripare riguarda le forme che hanno subìto già qualche muta, o che sono adulte; nelle neonate è molto più difficile la distinzione delle due specie: eppure (essendo per lo più impossibile nei preparati contare con sicurezza tutti gli stigmi o tener conto di altre piccole differenze) bisogna ricorrere ancora alle ghiandole. In ambedue i casi si assomigliano molto tra di loro; ma, osservando attentamente, si riesce a distinguere che l'una e l'altra ghiandola accennano già alla disposizione futura. Nella *Phylloxerina salicis* si hanno solo quattro o cinque piccole pieghe che circondano il pelo disegnando come dei petali di un fiore e che spiccano assai sulle fitte e sottili pieghe della cuticula; nello *Pseudochermes populi* oltre alle pieghe petaliformi se ne hanno anche alcune altre che segnano il passaggio al disegno generale del tegumento.

Riguardo al numero delle ghiandole, bisogna tenere ben distinte le neonate dalle altre forme che hanno subìto già qualche muta. Il Börner aveva notato già che il numero delle ghiandole ceripare aumenta, nella *Ph. salicis* subito dopo la prima muta; ma egli aveva riconosciuto l'aumento dapprima solo nei tergiti addominali, più tardi anche nel meso- e metanoto. In realtà invece tanto nella *Phylloxerina salicis* quanto nello *Pseudochermes populi* l'aumento delle ghiandole si può osservare in tutte le regioni del corpo. Oltre alle ghiandole (tutte fornite, come le principali, di un pelo) compaiono anche dei semplici peli, circondati da una areola più o meno distinta, ma non ghiandolare.

In alcuni casi ho potuto vedere nella neonate di *Pseudochermes*, con sicurezza, una ghiandola accessoria, al secondo tergite addominale, e da un solo lato; come regola generale il numero delle ghiandolette dorsali (col relativo pelo) nelle neonate corrisponde a quello indicato per le vere fillossere (come già aveva detto il Börner). Subito dopo la prima muta compaiono semplici peli e ghiandole in più.

Nella testa poi, dorsalmente, le dodici ghiandolette nelle neonate sono tutte per lo più assai bene separate l'una dall'altra. Si noti che, guardando l'animale dal lato ventrale al di sotto delle suddette ghiandole, più verso il rostro, si vedono ancora alcuni altri peli, da uno a quattro. Subito dopo una muta e poi anche più nettamente in seguito, per l'accrescimento dell'area ghiandolare, delle dodici ghiandolette, le sei anteriori rimangono più avvicinate tra loro tre a tre e possono arrivare in seguito, dopo le altre mute, a toccarsi e anche a fondersi insieme; così si comportano anche le altre quattro ghiandole più esterne della serie successiva, in corrispondenza degli occhi. Le due ghiandole mediali di quest'ultima serie rimangono sempre ben separate da tutte le altre principali e talvolta contigua a ciascuna di essa si trova una ghiandoletta in più, col rispettivo pelo. Si hanno talora altri due semplici peli, posti tra le due serie principali di ghiandole.

Dal lato ventrale, in vicinanza del rostro, talvolta già dopo la prima muta, sempre dopo la seconda, oltre ai peli già detti, in corrispondenza delle antenne, si vedono due nuove ghiandole e qualche semplice pelo in più, da uno a quattro.

Tutti i tergiti del corpo, fino al settimo addominale, possono presentare ghiandole accessorie o semplici peli accessori, fin dopo la prima muta. Il loro numero è variato e non sempre quello di destra corrisponde a quello di sinistra. Il pronoto è la parte meno variabile del corpo, ma anch'esso può avere in più da uno o da ambedue i lati, uno o due semplici peli od anche qualche ghiandola, al massimo due per lato; vi sono talora dei casi in cui si hanno in più peli senza ghiandole e vere ghiandole (sempre col pelo relativo). Tanto il meso- quanto il metanoto presentano in più semplici peli (2-4 per lato, ma sono comunissime le asimmetrie), o ghiandole (fino a quattro da un lato al mesonoto) o anche ghiandole e peli (tutti insieme fino a quattro da un lato al mesonoto). Anche nei tergiti addominali si hanno numeri di ghiandole e di semplici peli molto variabili, ma non eccessivamente differenti, a destra ed a sinistra; per lo più, oltre alle ghiandole principali, si hanno da ogni lato una o due ghiandole più piccole, o un paio di semplici peli. Il penultimo tergite, che aveva solo quattro peli nella neonata, può arrivare ad averne fino a sette nell'adulta; il nono, che è ben separato dal precedente, conserva sempre e solamente due peli.

In linea generale sono ben distinguibili per la grandezza le ghiandole principali (che corrispondono, per il numero e la posizione, alle ghiandolette della neonata) da tutte le altre che si aggiungono colle varie mute; talvolta però anche qualche ghiandola accessoria può raggiungere la grandezza della ghiandola principale che accompagna, e quest'ultima allora si distingue solo per la posizione, in serie con quelle corrispondenti degli altri tergiti. Talvolta invece qualche ghiandola principale si sviluppa pochissimo ed allora si mantiene più o meno simile a quella delle larve molto giovani.

Tutto quanto ho detto riguardo al numero e alla disposizione delle ghiandole e dei peli, si può riferire tanto alla fillosserina del salice, quanto allo pseudocherme del pioppo; vi sono però alcune piccole divergenze, già in parte accennate, che riassumo brevemente:

1°. Nella forma del pioppo è molto comune vedere in due o tre dei tergiti che stanno tra il secondo e il sesto addominale un semplice pelo, impari, mediano, tra le due ghiandole spinali. Eccezionalmente vi corrisponde una ghiandoletta. Non ho mai veduto nè semplice pelo nè vera ghiandola, nella forma del salice.

2°. Nello *Pseudochermes populi* studiando le ghiandole e i semplici peli accessori, come ho già accennato più sopra, in certi casi è difficile stabilire con sicurezza se ci si trovi in presenza delle une o degli altri. Verso gli ultimi segmenti addominali tutte le aree ghiandolari possono passare gradatamente alla forma delle aree dei semplici peli e talvolta solo le sezioni microscopiche potrebbero decidere se le ghiandole arrivino davvero fino al settimo tergite; nella *Phylloxerina salicis* è sempre più facile distinguere l'area ghiandolare da quella del semplice pelo, ed è chiaro che esternamente la struttura ghiandolare cessa di manifestarsi dopo il settimo tergite.

3°. Le due prime ghiandole principali della testa spesso sono piccolissime o sostituite da un semplice pelo nello *Pseudochermes populi*, sono invece per lo più bene sviluppate nella *Phylloxerina salicis*.

Riguardo al lato ventrale del corpo, oltre quanto ho già accennato per il capo, si trova in ambedue le forme una ghiandola ceripara in corrispondenza di ogni *subcoxa*: al secondo paio le ghiandole sono bene sviluppate e possono portare anche due peli; alle altre due paia invece sono meno appariscenti e talora addirittura molto dubbie, presentandosi sotto forma di larghe aree irregolari a fitta pieghettatura. Nella *Phylloxerina salicis* si vedono spesso due serie di belle ghiandole ceripare anche agli sterniti addominali, quattro per ogni serie, dal terzo al sesto segmento; nello *Pseudochermes populi* invece non si vedono mai delle vere ghiandole e in generale gli sterniti addominali presentano quattro serie regolari di peli, con qualche pelo accessorio: però in corrispondenza delle due serie laterali l'ornamentazione della cuticola è diversa da quella che accompagna le due serie mediali e talvolta è molto simile a quella delle ghiandole dubbie del primo e secondo paio di zampe. (Si noti che disposizioni assai simili si riscontrano anche in sterniti della *Phylloxerina* non portanti ghiandole).

Come ho già detto in principio, lo *Pseudochermes* adulto porta aderenti al dorso dei lunghi fili cerei; le neonate e le forme che hanno subìto solo una o due mute, non ne hanno. La *Phylloxerina* non si presenta con la cera fortemente aderente al dorso. Se l'animale è immobile, la cera secreta si depone intorno e sopra di esso, formando così come un batuffoletto largo e un po' compresso di ovatta, senza che si mantenga la continuità dei fili e l'ade-

sione di questi alle ghiandole secernenti; se la *Phylloxerina* cammina, presenta il dorso nudo e certo la cera, se si produce, cade e si disperde man mano che viene emessa. Questi due differenti modi di presentarsi della cera con molta probabilità sono dovuti alle differenze sopra indicate delle ghiandole ceripare; essendo nella *Phylloxerina* le aree delle ghiandole staccate l'una dall'altra, i fili che ne escono probabilmente non trovano l'appoggio degli alri fili e, a cagione del proprio peso, cadono; nello *Pseudochermes* invece le aree fitte permettono a tutti i fili di appoggiarsi l'uno con l'altro e di rimanere così attaccati al dorso.

Riguardo alle zampe e al rostro delle due specie, debbo notare che vi sono grandissime somiglianze. In ambedue i casi è notevole la differente lunghezza dei rostri; se ne hanno di lunghissimi (815 μ in larva *salicis* che ha subito due mute; 748 μ in premadre *populi*) e per molti gradi intermedî si passa ad altri invece cortissimi (230 μ in madre *salicis*; 175 μ in neonate *populi*). I labbri superiori sono sempre molto lunghi.

Come già fu notato per la *Ph. salicis* da Grassi e Foà, anche lo *Pseudochermes populi* conserva fino allo stato adulto le zampe e le antenne pressochè della lunghezza che aveva da neonata; ne viene di conseguenza che, mentre nelle neonate le zampe e le antennne sono assai proporzionate al corpo, nelle adulte invece appaiono assai sproporzionate.

È molto comune trovare il terzo articolo dell'antenna rattrappito, ridotto, talora quasi del tutto mancante (la cosa del resto è molto comune anche nelle fillossere).

Un fatto degno di nota è questo, che vi sono alcuni rari casi in cui le madri, tanto di *Phylloxerina salicis* quanto di *Pseudochermes populi* portano nell'addome delle uova che a me sembrano in via di segmentazione. In una madre *populi* raccolta viva, ho veduto un uovo che ritengo segmentato, assai piccolo, probabilmente di rostrato, ed altre tre uova non segmentate; il primo collocato più in alto degli altri, sembrava destinato ad essere deposto dopo di essi. In un secondo caso, una *Phylloxerina*, viva, mi si è mostrata con un grande, unico uovo segmentato, nell'addome; probabilmente destinato a dare un sessuato. Ho poi veduto in un preparato fatto già da varî giorni, ancora una *Phylloxerina* con un grande uovo segmentato nell'addome: la madre si presentava molto rattrappita, giallo-brunastra: ho perciò il dubbio che fosse stata raccolta già morta.

I sessuati delle due forme sono ben distinguibili gli uni dagli altri, essendo quelli di *Phylloxerina salicis* forniti di zampe ed antenne cortissime; quelli di *Pseudochermes populi* invece di zampe ed antenne normali, sviluppate, specialmente le zampe, quasi quanto nelle neonate con rostro. In ambedue i casi mancano le ghiandole ceripare e si hanno solo dei piccoli peli puntuti. Il prof. Grassi ha veduto nettamente il peduncolo nell'uovo durevole di *Phylloxerina* (peduncolo che il Börner negava); non possiamo ancora pronunciarci intorno all'uovo durevole dell'altra forma.

Riguardo alla posizione sistematica di queste forme, senza entrare affatto in merito ricorderò:

Che il Börner aveva diviso dapprima la sottofamiglia *Phylloxerinae* in tre tribù: *Phylloxerinini*, *Phylloxerini* e *Moritziellini*. Il prof. Grassi e la dott.ª Foà nella Nota 11ª avevano detto che i *Phylloxerinini* per certi caratteri sono molto lontani dalle vere fillossere; per certi altri invece si avvicinano ad esse; hanno poi caratteri che li avvvicinanano alle *Chermesinae* e caratteri infine che li separano dalle prime e dalle seconde.

Astenendosi da qualunque questione filogenetica, concludevano:

« Tutto sommato noi riteniamo che sia opportuno elevare le *Phylloxerinae* a sottofamiglia, da mettersi alla pari colle *Chermesinae* e colle *Phylloxerinae* e da denominarsi *Phylloxerininae* ».

Il Börner in seguito alla pubblicazione della Nota 11ª trovava opportuno sopprimere la tribù dei *Moritziellini*, fondendola coi *Phylloxerini*, e dividere la sottofamiglia delle *Phylloxerinae* in due sole tribù: *Phylloxerini* e *Phylloxerinini*. Egli aggiungeva che le *Phylloxerinae* (gen.) non sono forme intermedie tra le fillosserine e le chermesine, credendo con ciò di combattere un giudizio espresso dagli italiani e che costoro invece si erano guardati bene dall'esprimere.

Tutto alla fine si riduce ad abbassare a tribù o ad elevare a sottofamiglia i *Phylloxerinini*. Se la forma descritta da Gillette come *Schizoneura populi* appartenesse davvero allo *Pseudochermes populi*, la sottofamiglia sarebbe senza dubbio giustificata. Ma noi riteniamo (come già del resto anche il Börner dubitava) che l'alata di Gillette sia una cosa a sè; ed allora, venendoci a mancare l'alata dei *Phylloxerinini*. ci manca uno dei principali argomenti per dare un giudizio definitivo.

Parassitologia. — *Ulteriori ricerche intorno alla differenziazione del vaccino da altre malattie similari sulle mammelle delle mucche* (*afta epizootica, ecc.*) [1]. Nota del prof. COSTANTINO GORINI, presentata dal Socio G. BRIOSI.

Dopo che Guarneri ebbe dimostrato il comportamento del virus vaccinico innestato sulla cornea del coniglio, molto si discusse in Italia e fuori sull'argomento.

Ma se discordi sono tuttora i pareri circa il significato da assegnare ai corpuscoli, così detti *cytoryctes vaccinae*, che compaiono entro le cellule dell'epitelio anteriore della cornea inoculata, la loro costanza e la loro specificità si possono ritenere oggimai fuori dubbio.

[1] Lavoro eseguito nel laboratorio di batteriologia della R. Scuola superiore di agricoltura di Milano. Presentata all'Accademia nel settembre del 1909.

Le mie numerose ricerche in proposito mi hanno condotto a proporre, or sono undici anni [3], un metodo di controllo biologico del vaccino mediante le inoculazioni corneali, metodo che vidi con piacere adottato da Istituti vaccinogeni italiani e stranieri. Se questo metodo ha un difetto, come io stesso feci osservare, si è quello di essere troppo squisito, cioè di dare esito positivo, sebbene proporzionatamente ridotto, anche quando il vaccino è alquanto attenuato.

Ma appunto in grazia di siffatta squisitezza, parmi che un tale metodo possa servire, oltrechè per verificare la purezza e l'efficacia della linfa vaccinica destinata alla profilassi antivaiolosa, anche per diagnosticare la stessa infezione vaccinica sulle mammelle delle mucche, differenziandola da altre manifestazioni mammarie che con quella potrebbero scambiarsi.

Già nei miei lavori precedenti, allo scopo di avvalorare la specificità della reazione corneale vaccinica, ebbi a render noto che i caratteri, così i macroscopici come i microscopici, di tale reazione non si ottengono allorchè, invece del virus vaccinico, si inoculano sulla cornea altri materiali, fra cui: *a*) il virus di afta epizootica; *b*) il materiale raccolto da una specie di pustole che appaiono sui capezzoli e sulle mammelle delle vacche lattifere e che gli allevatori scambiano tuttora col vaccino spontaneo [2].

Alle osservazioni di allora, che trovarono conferme presso varî autori, credo opportuno aggiungerne altre da me fatte posteriormente, quale nuovo contributo ad una questione di tanto interesse, non solamente scientifico, ma anche pratico per l'igiene e per l'agricoltura.

*
* *

Quattro anni fa ebbi occasione di assistere allo scoppio di una affezione cutanea mammaria fra le vacche della Fattoria di Trenno Milanese, dove compievo le mie esperienze casearie. Il veterinario locale non sapeva decidersi a precisare una diagnosi.

L'eruzione infatti non aveva i caratteri spiccati nè del vaccino nè dell'afta; nelle adiacenze non vi erano casi nè dell'una nè dell'altra infezione; nuove importazioni di vacche non erano avvenute; le mucche non presentavano nè reazione febbrile nè sensibile alterazione nella secrezione lattea e neppure manifestazioni aftose in altre parti del corpo. Vi era però manifesto il fenomeno della contagiosità; contagiosità fra le bovine, evidentemente per il tramite dei mungitori; e contagiosità per i mungitori medesimi, i quali soffrirono, tutti e cinque, di pustole alle dita delle mani, specialmente lungo i margini ungueali, taluni anche con risentimenti all'avambraccio, al braccio e alle ghiandole ascellari.

[1] Archivio per le Scienze Mediche, vol. 23, an. 1898, pag. 127. Questo lavoro venne poi riprodotto con notevoli aggiunte e con tavole litografiche nella Revue d'hygiène et de médecine infantiles, Paris, T. 2°, N°. 2, an. 1903.

[2] Rend. R. Acc. dei Lincei, vol. IX, 1° sem., serie 5ª, fasc. 7°, 1° aprile 1900.

Consenziente il veterinario, prelevai, colle dovute cautele asettiche, alcuni campioni di materiale patologico per sottoporli al controllo biologico sulla cornea di coniglio. Il risultato fu decisamente negativo quanto al vaccino, nel senso che non osservai nè le alterazioni macroscopiche nè le alterazioni microscopiche che sono patognomoniche del vaccino.

Ottenni invece una reazione corneale affatto inconcludente, priva di fenomeni infiammatorî, la quale autorizzerebbe ad escludere altresì che si trattasse di pustole da comuni batterî piogeni.

Riguardo all'afta, nessun dato potè ricavarsi dall' innesto corneale, perchè nè a me [1] nè, che io mi sappia, ad altri, questo virus ha rivelato comportamenti caratteristici sulla cornea di coniglio.

Siccome però tanto i dati clinici quanto i dati epidemiologici parlavano contro il sospetto di una forma aftosa, così il veterinario rimase ancora all'oscuro sulla precisa natura del morbo.

Fortunatamente la infezione scomparve in una quindicina di giorni senza dannose conseguenze nè per i famigli nè per la bergamina, e senza ripercussioni nelle fattorie vicine. Dal canto mio, dovendo escludere il viccino ed allontanando sempre più il pensiero dell'afta epizootica, come pure eliminando stomatiti da comuni agenti piogeni, ritenni di essere davanti ad una di quelle lesioni mammarie piuttosto circoscritte, che ho citato nei miei lavori precedenti (v. sopra) e che appresi a conoscere dagli allevatori romani, colla conferma dell'egregio dott. Leonardo Valentini veterinario comunale di Roma.

Comunque sia, del fatto più non se ne parlò, nè io l'avrei esumato se recentemente non mi fossi imbattuto in circostanze che me l'hanno ricordato e che mi indussero a nuove indagini, stavolta con esito più concreto.

***

È noto come in questi ultimi anni l'afta epizootica abbia flagellato le nostre mandrie, al punto da presentare il fenomeno inatteso della ricomparsa a breve distanza in un medesimo animale.

Orbene, più di una volta intesi agricoltori e veterinarii restare in forse dinanzi a certe manifestazioni della malattia; io stesso osservai dei casi i quali, se avesse dominato una epizoozia vaccinica, sarebbero passati per vaccino; siccome invece dominava l'epizoozia aftosa, furono battezzati per afta; ma, a voler essere rigorosi, non ci si sarebbe sentiti in grado di pronunciare una diagnosi precisa.

[1] Riporto qui ciò che scrivevo nove anni or sono (Rend. Acc. Lincei, 1 aprile 1900): « Orbene, con tutti questi materiali diversi, anche quando (*come col materiale aftoso*) « ottenni un discreto numero di corpiccioli endocellulari, non ne osservai mai uno che « assomigliasse decisamente ad un bel citoryctes, a quello che possiamo chiamare un « citoryctes tipico ».

Tanto maggiormente giustificata era l'incertezza quando si trattava di secondi attacchi; e per vero non mancarono le ipotesi che si potesse avere a che fare con una malattia di genere diverso dalla precedente.

Non è mia intenzione di entrare nel dibattito, ma solamente di recare a conoscenza una constatazione singolare da me fatta, mediante gli innesti corneali, in base alla quale, lo dico subito, parmi lecito ventilare l'ipotesi di un caso di infezione mista vaccino-aftosa in una medesima stalla, se non in un medesimo animale.

Nell'aprile 1907 ebbi a visitare, sempre per esperienze casearie, la Fattoria Villarasca, in Comune di Casarile (Pavia).

Ivi trovai la bergamina affetta da una di quelle forme eruttive mammarie che, più di tutte le altre fino allora osservate, mi lasciò in dubbio sulla diagnosi fra vaccino e afta.

Vero è che eravamo in una plaga dichiarata infetta da afta; vero è che molte mucche presentavano i marchii dell'afta alla bocca e ai piedi; vero è che su parecchie mammelle rilevai delle vere e proprie vesciche aftose; ma non mancavano, accanto a quelle, delle pustole e delle ulceri vacciniche caratteristiche.

Io prelevai del materiale così da una bolla aftosa tipica come da una pustola che chiamerò simil-vaccinica; e li saggiai ciascuno sulla cornea di tre conigli, giusta il metodo da me proposto.

L'esito non fece che rincalzare il mio sospetto: il materiale similvaccinico diede una reazione corneale vaccinica tipica; l'altro diede una reazione corneale inconcludente, quale io avevo già ottenuto nei miei precedenti sopramentovati controlli relativi all'afta.

Avrei desiderato imbattermi in qualche nuova occasione che mi permettesse di ripetere la prova. Senonchè, essendo impegnato in studî di altra indole, non ho potuto intensificare, come sarebbe stato necessario, la ricerca di casi che valessero a dilucidare le mie congetture. Sopra tutto mi sarebbe interessato di assodare se le manifestazioni tipiche delle due malattie si potessero incontrare contemporaneamente sopra una medesima mungana; ciò che non mi risultò nel caso di Villarasca.

Pertanto, ancora oggi non mi sarei deciso a pubblicare le mie osservazioni se non fosse comparso un recente lavoro americano [1], le cui conclusioni vengono, in certo qual modo, a dare consistenza alla possibilità di una infezione mista vaccino-aftosa, per lo meno in una medesima bergamina.

I dottori John R. Mohler, capo della divisione di patologia animale al Ministero di Agricoltura degli Stati Uniti d'America, e Milton R. Rosenau, direttore del Laboratorio d'Igiene del Servizio di Sanità Pubblica degli

[1] J. Mohler e M. Rosenau, *The origin of the recent outbreak of foot-and-mouth disease in the United States.* U. S. Bureau of animal industry, Circular 47. Washington, 1909.

Stati Uniti medesimi, erano stati incaricati dal Governo di rintracciare la origine dell'ultimo scoppio di afta epizootica in quel paese (anno 1908), e precisamente negli Stati di Pensilvania, Michigan, New-York e Maryland.

I due investigatori, dopo aver escluso, d'accordo colle autorità governative, tutte le altre vie di importazione della malattia negli Stati Uniti (bestiame, immigranti, merci, ecc.), rivolsero la loro attenzione ai prodotti biologici, e in particolare alla linfa vaccinica che era stata importata dal Giappone, dove dominava l'afta epizootica. Questa linfa era stata adoperata per innestare le vitelle di due Istituti vaccinogeni americani; e poichè alcune di queste vitelle, poco tempo dopo aver servito da vaccinifere, furono vendute sul mercato, così era lecito ammettere che, qualora la linfa giapponese fosse stata inquinata da virus aftoso, questo avesse trovato nelle vitelle suddette il veicolo di trasmissione nelle stalle degli Stati Uniti.

Le ricerche istituite dai dottori Mohler e Rosenau condussero alle seguenti conclusioni:

1° Lo sviluppo recente dell'afta epizootica negli Stati Uniti deriva da vitelle usate per la propagazione del virus vaccinico.

2° Il virus vaccinico, usato per queste vitelle, fu verificato infetto da afta.

3° Anche l'epizoozia aftosa del 1902-1903 ebbe probabilmente una origine consimile.

4° La simbiosi fra i virus vaccinico e aftoso è specialmente interessante. Gli animali vaccinati col virus misto mostrano, di norma, solamente le lesioni di una delle malattie, vale a dire del vaccino; ciononondimeno il principio infettante dell'afta permane nell'eruzione vaccinica.

Se invece si inocula del vaccino infetto in animali che siano stati già vaccinati e quindi immunizzati contro il cow-pox, si sviluppano le lesioni proprie dell'afta.

Mi piace constatare che per la differenziazione fra manifestazioni vacciniche e aftose gli Autori si giovarono pure del *metodo degli innesti corneali*, confermando così le mie ricerche.

* * *

Se ora, in base agli accertamenti sopra esposti, ci facciamo a considerare:

1° la possibilità che in una stalla penetri una infezione mista di vaccino e di afta epizootica;

2° la possibilità che fra le vacche di una medesima stalla ve ne siano, vuoi per immunità naturale, vuoi per immunità acquisita, alcune più recettive per l'una, e altre più recettive per l'altra malattia;

dobbiamo riconoscere che va acquistando attendibilità l'ipotesi da me avanzata, che in una medesima bergamina si possano trovare contemporaneamente manifestazioni mammarie appartenenti ad ambo le malattie.

In tal guisa si spiegherebbero quei casi dubbî, ai quali accennavo più sopra e che trovarono la loro conferma nel controllo mediante gli innesti corneali, secondo il metodo da me proposto.

***

Nell'attesa di favorevoli occasioni per continuare le mie ricerche sopra queste infezioni del bestiame bovino, che interessano così l'agricoltura come l'igiene ho creduto opportuno frattanto colla presente Nota:

1°) recare nuove conferme alle mie ricerche precedenti circa i servigi che può rendere il metodo, da me proposto, degli innesti corneali per differenziare il vaccino da altre lesioni similari che si possono riscontrare sulle mammelle delle vacche;

2°) ribadire quanto già ebbi a render noto in altri lavori, che fra queste manifestazioni mammarie similari possono esservi, oltre a quelle dell'afta epizootica, anche quelle determinate da una specie di mastite, di eziologia ancora ignota, che gli allevatori scambiano spesso per vaccino spontaneo;

3) richiamare l'attenzione sulla eventualità che in alcuni casi di cotali affezioni mammarie, in cui si resta in dubbio fra afta e vaccino, il responso del controllo corneale deponga in appoggio dell'ipotesi di un'infezione mista vaccinico-aftosa in una medesima mandria; ipotesi che trova appoggio nelle osservazioni fatte di recente agli Stati Uniti d'America.

MEMORIE
DA SOTTOPORSI AL GIUDIZIO DI COMMISSIONI

1. M. Ferrari. *Studio chimico e microscopico delle rocce granito-pegmatitiche del giacimento di Groppo-Maggio nell'Appennino parmense.* Pres. a nome del Corrisp. C. Viola.

2. D. Lo Monaco. *Sulla funzione di alcune delle parti più interne e meno accessibili del cervello.* Pres. dal Socio L. Luciani.

PERSONALE ACCADEMICO

Il Presidente Blaserna comunica che hanno ringraziato l'Accademia per la loro recente elezione: il Socio nazionale Levi-Civita; i Corrispondenti:

Almansi, Garbasso, Issel, Morpurgo; e i Soci stranieri: Barrois, Dewar, Lippmann, Fedorov, Penck, von Schmoller, Zeeman.

Il Presidente Blaserna dà poscia il triste annuncio della morte dei seguenti Soci. Prof. Alessandro Betocchi, Socio nazionale per la Meccanica dal 2 giugno 1876, morto il 15 luglio 1909. — Sen. Prof. Valentino Cerruti, Socio Nazionale per la Meccanica dal 13 febbraio 1890, mancato ai vivi il 20 agosto 1909; era Corrispondente dal 7 luglio 1883. — Prof. Antonio Dohrn, Socio straniero per la Zoologia dal 20 settembre 1887, morto il 26 settembre 1909. — Prof. Simone Newcomb, Socio straniero per l'Astronomia dal 1° agosto 1895, mancato ai vivi l'11 luglio 1909.

Il Socio Millosevich legge la seguente Commemorazione del Socio straniero Simon Newcomb.

Simon Newcomb spegnevasi in Washington l'11 luglio 1909; era nato a Wallace nella Nuova Scozia il 12 marzo 1835. I progenitori di lui appartennero a quella forte razza di sangue Anglo-Sassone, che popolò il Nord d'America e si sovrappose al mondo indigeno, importando dall'Europa le tradizioni del lavoro in terreno senza storia, senza civiltà e quindi senza pregiudizi.

La natura aveva donato a Simon Newcomb eminenti qualità di pensiero; le tradizioni e l'ambiente plasmarono quelle ad una elevata praticità scientifica, la quale riceveva dagli studi teorici, dall'educazione e dall'uso dello strumento didattico quel felice indirizzo per il quale, donatosi per vocazione all'astronomia, potè assurgere ad un'altezza da emergere sopra quasi tutti gli astronomi degli ultimi cinquant'anni, qualora si consideri l'imponente suo lavoro di carattere duraturo.

Già nel 1857 egli inizia, ventiduenne, la sua carriera scientifica come calcolatore all'Ufficio dell'American Nautical Almanac, e un anno dopo completava i suoi studi all'Harvard College a Cambridge Mass. Rapido fu il suo incesso scientifico, perchè nel 1861 è già professore di matematica nell'United States Navy ed aggiunto astronomo all'Osservatorio Navale di Washington. In queste posizioni d'insegnante all'Università di Washington e di osservatore rimase ben 16 anni, e quando nel 1877 lasciò d'osservare metodicamente per dirigere l'Ufficio dell'American Nautical Almanac egli trovavasi nelle più fortunate condizioni di mente e di esperienza teorico-pratica per azzardare quella maravigliosa sistematica revisione delle *costanti fondamentali* dell'astronomia e dell'opera classica di Leverrier, e quelle ricerche profonde e preziose sulla teoria lunare in rapporto ai risultati delle osservazioni antiche e moderne, che lo collocarono in eminente posizione scientifica, e gli permisero di rendere servizi duraturi nelle parti più austere e più sostanziali dell'astronomia.

Nè si creda peraltro che lo spirito di lui avesse per limite l'algoritmo ed il numero; no, egli aveva abito classico con educazione americana, così che fu linguista e cultore appassionato delle discipline economiche, prestò rispettosa attenzione ai fenomeni tanto oscuri della psiche umana e dettò libri didattici e popolari d'astronomia che si leggono, anche dai tecnici, con grande profitto.

Dal 1884 al 1894, mentre teneva la direzione dell'American Nautical Almanac, dettava lezioni di matematica e di astronomia all'Università detta di John Hopkin ed era anche editore dell'*American Journal of Mathematics.*

Nell'età di 62 anni, in obbedienza alla legge, prese la sua pensione il 12 marzo 1897 col titolo di *Contrammiraglio.* Quel dodicennio, che gli rimase di vita, fu fecondo di produzione, come era stato fecondo di produzione il periodo di funzionario dello Stato.

Già poco più che ventenne entra nella repubblica della scienza con una Nota « *Su un metodo in dinamica* », che leggesi nell'Astronomical Journal, vol. V, n. 16. La sua attività come osservatore all'Osservatorio di Washington appare manifesta e nei volumi delle Astronomische Nachrichten e nell'Astronomical Journal, ma soprattutto negli Annali pubblicati da detto Osservatorio. Ricordo qua soltanto le più importanti e difficili sue osservazioni fatte coll'equatoriale, quali quelle dei satelliti di Marte, del compagno di Sirio, dei satelliti di Urano e del satellite di Nettuno.

Quando, dal 1866 al 1869, tenne all'Osservatorio Navale di Washington lo strumento dei passaggi, poichè nel programma suo vi era di porre a minuzioso confronto le coordinate osservate della luna colle calcolate secondo le allora recenti Tavole di Hansen, osservò con grande assiduità i passaggi del lembo lunare al meridiano, mentre un poco più tardi, in un suo viaggio in Europa, veniva in possesso di inedite ed antiche osservazioni di occultazioni di stelle per la luna a Parigi ed altrove, così che poteva disporre di un grande materiale distribuito in ampio intervallo di tempo; esso doveva servigli mirabilmente per i propositi suoi.

Nel periodo dal '62 al '67 curò con grande amore le osservazioni delle stelle fondamentali, cioè di quelle stelle lucenti, che, contando soltanto da Bradley a lui, erano state continuamente osservate, d'onde nel Volume dell'Osservatorio di Washington, che contiene le osservazioni del 1867, apparve una sua Memoria sulle posizioni di dette stelle, alla quale ricerca fa seguito, nel volume I delle « *Astronomical Papers* », il suo classico Catalogo di 1098 stelle zodiacali, e molto più tardi, e per invito ricevuto in una circostanza astronomica solenne, apparve, nel volume VIII delle *Astronomical Papers*, il notissimo suo Catalogo di stelle fondamentali, che venne accettato dagli Uffici di calcolo di Washington, Parigi, Londra e S. Fernando, mentre Arturo Auwers rendeva poco dopo definitivo il suo celebre Catalogo di fondamentali che l'Ufficio di calcolo di Berlino mantiene.

Il nostro illustre Socio straniero prese parte a Capetown alla spedizione per osservare il secondo passaggio di Venere sul Sole del secolo scorso, nonchè osservò gli eclissi totali del Sole del 22 dicembre 1870 e del 29 luglio 1878.

Quantunque Newcomb sia stato accurato, abile e sagace osservatore pure la sua grande fama è risultata dalle sue ricerche teorico-numeriche su gran parte dei grandi pianeti e sulla luna.

Già in giovane età egli pubblicava alcune ricerche nelle Astronomische Nachrichten, che lasciano comprendere l'indirizzo de' suoi studi nel campo teorico-numerico, ma io debbo oggi limitarmi ad un fugacissimo ed incompleto accenno dei suoi scritti maggiori.

Le sue preziose ricerche sul moto della luna contenenti la riduzione e la discussione delle osservazioni lunari prima del 1750 apparvero nell'Appendice 2ª delle osservazioni dell'Osservatorio di Washington del 1875. Da quel lavoro colossale emerse (e per la prima volta) l'impossibilità di rappresentare a grandi intervalli di tempo colle Tavole di Hansen i luoghi della luna osservati, d'onde emerse quella correzione empirica alla longitudine del nostro satellite quale risulta dalle Tavole prefate, correzione che trasformata in $\Delta\alpha$ e $\Delta\delta$ diede e dà modo di accostare, ma pur troppo non mai far coincidere, il conto all'osservazione. Ad esempio, al tempo presente, la correzione empirica, di segno negativo, assegnata da Newcomb alla longitudine della luna è troppo forte, così che i tempi assegnati dal calcolo alle occultazioni delle stelle per la luna sono in ritardo sui tempi osservati di grandezze variabili secondo la posizione della luna sulla sua orbita.

Il grande materiale di osservazioni dopo il 1750 è un secondo gigantesco lavoro pensato e compiuto da lui, col concorso di esperti calcolatori sotto la sua immediata direzione.

Egli ebbe l'ineffabile conforto di compierlo poche settimane prima che la morte lo cogliesse, quando egli era ammalato di tumore maligno allo stomaco, un morbo fatale che trasse alla tomba buon numero di uomini di genio.

Nell'intervallo fra le due grandiose ricerche egli pubblicò la Memoria, che trovasi nel volume I, 1882 delle *Astronomical Papers* col titolo *Una trasformazione della teoria lunare di Hansen paragonata colla teoria di Delaunay;* e molto più tardi, cioè nel volume V, 1895, troviamo lo scritto col titolo: *Teoria delle ineguaglianze del moto della luna prodotte dalla azione dei pianeti.*

Poichè a spiegare le oscure lievi deviazioni del moto lunare, quale la pura teoria Newtoniana assegna, non valgono le molteplici ipotesi fatte, perchè sono poi contradette da altri elementi astronomici incontestabili, Simone Newcomb lasciò ai posteri, coll'accertamento delle fluttuazioni nel moto osservato, un grande ma ben difficile problema da risolvere.

A preparare un prezioso materiale che servir dovevagli per elaborare la teoria di buona parte del sistema solare, discusse egli tutte le osservazioni

occorse durante i passaggi di Mercurio sul sole, da quello di Halley del 7 novembre 1677 a S.[t] Elena fino a quello del 7 novembre 1881; discusse ancora i due passaggi di Venere del secolo XVIII, rivendicando l'onestà delle importantissime osservazioni del padre Massimiliano Hell, fatte nel 1761 a Vardoe in Norvegia.

La massa di Giove dedusse dalle perturbazioni da esso inflitte al pianetino (33) Polyhymnia, di cui curò gli elementi definitivi per una speciale osculazione; e dal magistrale riassunto di tutte le ricerche sue e di altri riguardanti *le costanti fondamentali dell'astronomia*, e dalle sue personali a proposito delle finali correzioni agli elementi dei quattro interni pianeti, il lettore può formarsi un' idea dell' opera grandiosa compiuta da Simon Newcomb col proposito di migliorare le Tavole dei pianeti lasciateci dal grande Leverrier in uno dei più ingenti lavori astronomici del secolo testè revoluto, Tavole che giova subito soggiungere porgono oggidì scarti fra osservazione e calcolo ancora estremamente esigui.

La grande impresa del nostro illustre Socio è preceduta da una serie di Memorie teorico-numeriche, di cui è dovere ricordare:

α: Formole e Tavole per esprimere le correzioni dei luoghi geocentrici di un pianeta in funzione di simboliche correzioni agli elementi delle orbite della Terra e del pianeta.

β: Sviluppo della funzione perturbatrice e sue derivate in seni e coseni di multipli dell'anomalia eccentrica e in potenze dell'eccentricità e dell'inclinazione.

γ: Periodiche perturbazioni in longitudine e nel raggio vettore dei quattro interni pianeti secondo la prima potenza della massa.

δ: Sviluppo della funzione perturbatrice in coseni di multipli delle medie anomalie e degli angoli fra i perielii e il nodo comune e in potenze dell'eccentricità e mutua inclinazione.

ε: Le secolari variazioni delle orbite dei quattro pianeti interni.

Queste cinque Memorie contengono elementi necessarî per facilitare la creazione delle nuove Tavole.

Si potrebbe pensare che forse era meglio che le Tavole di Leverrier venissero esperimentate per un secolo dopo la loro apparizione, ed in verità l'Ufficio delle longitudini a Parigi, nella sua pubblicazione « *la Connaissance des temps* » computa i luoghi dei pianeti sempre colle Tavole di Leverrier, ma è fuor di dubbio che il grande lavoro di Newcomb, facilitato dal precedente completo ed immane studio di quello, lievemente migliorò i luoghi eliocentrici, ma soprattutto mise in luce alcune piccolissime discrepanze che ancora sussistono (oltre una ben nota) in qualche elemento orbitale, quando si usi nella teoria la pura forza d'attrazione nel vuoto assoluto. Dette discrepanze domandano una ragione che pare non sia da ricercare nelle teorie matematiche e nelle costanti fondamentali.

Quantunque Newcomb abbia discusso i metodi teorici di meccanica celeste allo scopo di erigere pratici risultati veramente monumentali, pur tuttavia spettano a lui contributi puramente teorici importanti, e nel metodo di Lindstedt, quale appare nei *Nuovi Metodi di meccanica celeste* di Poincaré, l'analista ritrova i concetti di Newcomb esposti nella Memoria sua col titolo *Sugli integrali generali del moto planetario*.

Nel volume VI delle *Astronomical Papers* troviamo le Tavole del moto della Terra intorno al Sole e sul suo asse, i moti del quale nello spazio ci ricordano la Memoria del nostro illustre collega sulla *nuova determinazione della costante della precessione*, la quale Memoria precede il suo ultimo Catalogo di stelle fondamentali di sopra ricordato; seguono le Tavole dei moti eliocentrici di Mercurio, Venere e Marte; e mentre Guglielmo Hill, collega di Newcomb, elaborava le Tavole di Giove e di Saturno in sostituzione di quelle di Leverrier, Newcomb, nel volume VII delle *Astronomical Papers*, pubblicava quelle di Urano e di Nettuno, della teoria dei quali già un'altra volta, nei principî della sua carriera, erasi occupato.

Oltre il satellite della Terra curò Newcomb il moto di Iperione, uno dei satelliti di Saturno, oggidì ristudiato da Ermanno Struve, nonchè i moti di due dei satelliti di Urano, cioè Ariel e Umbriel. E se tutto questo immane lavoro non bastasse, pur non entrando in particolari riguardanti tre pubblicazioni di astronomia strettamente popolari, una didattica ed una recente di carattere tecnico, e neppure accennando a studi estranei alla sua scienza prediletta, non possiamo dimenticare una importante determinazione della velocità della luce. Il valore a cui pervenne Newcomb è strettamente vicino a quello conseguito da Michelson, così che si può ritenere oggidì che il numero 299860 chilometri, quale velocità della luce nel vuoto (in un secondo di tempo medio), possa essere assicurato fra $\pm$ 30 chilometri.

Io vi ho, illustri colleghi, appena appena fatto cenno della produzione astronomica di Simon Newcomb; pur tuttavia anche l'accenno fugace conduce alla sorpresa ed alla ammirazione. Certamente l'insigne lavoro di Leverrier facilitò a Newcomb la grande impresa ultimamente ricordata riguardante la teoria e la traduzione in Tavole dei moti eliocentrici di sei degli otto grandi pianeti; certamente egli dispose di mezzi ausiliari possenti e per essere direttore di un grande Istituto di calcolo e perchè lo soccorse la liberalità americana; ma la mente direttrice è tutta sua in aggiunta ad una enorme cooperazione materiale di conto affatto individuale; nel paragone poi fra le osservazioni ed il calcolo a proposito della luna, attraverso 19 secoli, egli resta un colosso che non sopporta confronti.

Simon Newcomb fu marito felice e padre fortunato di tre figlie ben presto sposate; con una di esse e colla moglie noi lo vedemmo a Roma al Congresso internazionale di matematica, quando in una conferenza ammirata ci parlò della teoria della luna.

La sua alta ed austera figura facilmente si segnalava; pareva sanissimo, nè alcuno avrebbe preveduto che 15 mesi dopo egli sarebbe spirato.

Il mondo scientifico intero volle tributare a questo grande astronomo insigni onori. Le Accademie e gli Istituti più celebri lo vollero o Membro o Dottore *honoris causa.* Ben circa 30 Università, di cui una buona parte in Europa, e circa 50 fra Accademie e Società lo proclamarono o Dottore o Membro o Socio.

Per ricordare, nei particolari, soltanto l'Italia, l'Università di Padova gli offerse il diploma di Dottore *honoris causa;* la nostra R. Accademia lo elesse Socio straniero nella sezione di astronomia il 6 agosto 1894; fu membro straniero del R. Istituto Lombardo, del R. Istituto Veneto, della R. Accademia delle Scienze di Torino, della R. Accademia di Padova e della Società dei XL.

Parecchie generazioni di astronomi porranno a confronto i luoghi planetari dedotti dalle Tavole di Newcomb coi luoghi osservati; e se un giorno, forse lontano, sarà dalla scienza messo in luce che qualche energia fisica, che oggi o ci sfugge o ci si presenta appena embrionalmente, concorre in tutto o in parte a generare le lievissime discrepanze che, in qualche elemento planetario e specialmente nel luogo della luna, la pura teoria delle forze Newtoniane nel vuoto assoluto non sa fino ad oggi giustificare, il pensiero dovrà ricorrere spontaneamente al grande astronomo americano che in questa aula e in un momento solenne ne faceva presentire la esistenza nel suo memorando discorso.

PRESENTAZIONE DI LIBRI

Il Segretario Millosevich presenta le pubblicazioni giunte in dono segnalando quelle inviate dai Soci Taramelli, Todaro, Berlese, Giglioli, Issel, Silvestri, Greenhill, Huggins, Klebs, Lacroix, Lockyer, Reye, Pflueger. Fa inoltre particolare menzione del tomo 5° delle *Opere matematiche* di Francesco Brioschi, e delle prime parti dei volumi 5° e 6° del *Catalogo astrofotografico per la zona di Catania* pubblicato per cura del Corrisp. prof. Riccò.

Il Presidete Blaserna fa omaggio di una pubblicazione del prof. Grimaldi e del dott. Accolla, avente per titolo: *Influenza delle scariche oscillatorie e del magnetismo sull'isteresi elastica del ferro per trazione.*

Il Socio Dini offre, a nome dell'autore, varie pubblicazioni d'agronomia del prof. Caruso.

CORRISPONDENZA

Il Presidente Blaserna comunica che il Rettore dell'Università di Lipsia manda cordiali ringraziamenti per la parte presa dall'Accademia dei Lincei alle feste per il 500° anniversario della fondazione dell'Università suddetta; annunciando in pari tempo l'invio di una pubblicazione commemorativa pubblicata in occasione delle feste giubilari stesse.

Lo stesso Presidente, a nome del Corrisp. Berlese, presenta il programma relativo al 1° Congresso internazionale di Entomologia, che avrà luogo a Bruxelles nell'agosto del 1910.

Il Presidente Blaserna presenta poscia due pieghi suggellati, trasmessi dal Corrisp. prof. Alberto Peratoner, e dal prof. Pierluigi Perotti, perchè siano deposti e conservati negli archivi accademici.

Il Segretario Millosevich dà conto della corrispondenza relativa al cambio degli Atti.

Ringraziano per le pubblicazioni ricevute:

L'Accademia nazionale delle scienze di Washington; l'Accademia delle scienze di Lisbona; la R. Accademia delle scienze ed arti di Barcellona; la Società delle scienze di Varsavia; la Società Reale di Vittoria; la R. Accademia svedese delle scienze di Stockholm; la Società geologica di Ottawa; il Museo Goeldi di storia naturale e di etnografia di Parà; le Biblioteche delle Università di Cambridge e di Toronto e l'Osservatorio astronomico di Praga.

E. M.

MEMORIE
DA SOTTOPORSI AL GIUDIZIO DI COMMISSIONI

PERSONALE ACCADEMICO

PRESENTAZIONE DI LIBRI

CORRISPONDENZA

RENDICONTI — Novembre 1909.

INDICE

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

Seduta del 7 novembre 1909.

MEMORIE E NOTE DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

(Segue in terza pagina)

(*) Questa Nota verrà pubblicata in un prossimo fascicolo.
(**) Questo lavoro sarà pubblicato nei volumi delle Memorie.

E. Mancini *Segretario d'ufficio, responsabile.*

Abbonamento postale.

Pubblicazione bimensile. *Roma 21 novembre 1909.* N. 10.

ATTI

DELLA

REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCVI.

1909

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

Seduta del 21 novembre 1909.

Volume XVIII.° — Fascicolo 10°

2° SEMESTRE.

ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1909

ESTRATTO DAL REGOLAMENTO INTERNO

PER LE PUBBLICAZIONI ACCADEMICHE

I.

Col 1892 si è iniziata la *Serie quinta* delle pubblicazioni della R. Accademia dei Lincei. Inoltre i *Rendiconti* della nuova serie formano una pubblicazione distinta per ciascuna delle due Classi. Per i *Rendiconti* della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali valgono le norme seguenti:

1. I *Rendiconti* della Classe di scienze fisiche matematiche e naturali si pubblicano regolarmente due volte al mese; essi contengono le Note ed i titoli delle Memorie presentate da Soci e estranei, nelle due sedute mensili dell'Accademia, nonchè il bollettino bibliografico.

Dodici fascicoli compongono un volume, due volumi formano un'annata.

2. Le Note presentate da Soci o Corrispondenti non possono oltrepassare le 12 pagine di stampa. Le Note di estranei presentate da Soci, che ne assumono la responsabilità, sono portate a 6 pagine.

3. L'Accademia dà per queste comunicazioni 75 estratti gratis ai Soci e Corrispondenti, e 50 agli estranei: qualora l'autore ne desideri un numero maggiore, il sovrappiù della spesa è posta a suo carico.

4. I *Rendiconti* non riproducono le discussioni verbali che si fanno nel seno dell'Accademia; tuttavia se i Soci, che vi hanno preso parte, desiderano ne sia fatta menzione, essi sono tenuti a consegnare al Segretario, seduta stante, una Nota per iscritto.

II.

1. Le Note che oltrepassino i limiti indicati al paragrafo precedente, e le Memorie propriamente dette, sono senz'altro inserite nei Volumi accademici se provengono da Soci o da Corrispondenti. Per le Memorie presentate da estranei, la Presidenza nomina una Commissione la quale esamina il lavoro e ne riferisce in una prossima tornata della Classe.

2. La relazione conclude con una delle seguenti risoluzioni. - *a*) Con una proposta di stampa della Memoria negli Atti dell'Accademia o in sunto o in esteso, senza pregiudizio dell' art. 26 dello Statuto. - *b*) Col desiderio di far conoscere taluni fatti o ragionamenti contenuti nella Memoria. - *c*) Con un ringraziamento all' autore. - *d*) Colla semplice proposta dell' invio della Memoria agli Archivi dell' Accademia.

3. Nei primi tre casi, previsti dall' art. precedente, la relazione è letta in seduta pubblica, nell' ultimo in seduta segreta.

4. A chi presenti una Memoria per esame è data ricevuta con lettera, nella quale si avverte che i manoscritti non vengono restituiti agli autori, fuorchè nel caso contemplato dall'art. 26 dello Statuto.

5. L'Accademia dà gratis 75 estratti agli autori di Memorie, se Soci o Corrispondenti, 50 se estranei. La spesa di un numero di copie in più che fosse richiesto, è messa a carico degli autori

RENDICONTI

DELLE SEDUTE

DELLA REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

Seduta del 21 novembre 1909.

P. Blaserna, Presidente.

MEMORIE E NOTE
DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

Zoologia. — *Ulteriori ricerche sui fillosserini* (1). Nota (19a) del Socio B. Grassi.

Le osservazioni da me comunicate (Nota 15a), nella seduta del 20 giugno, intorno ad alcune fillosserini della quercia, si riferivano alla stagione primaverile; riassumo ora i resultati delle ulteriori ricerche fatte nell'estate e nell'autunno.

Quella fillossera, che dubitativamente avevo denominata *glabra* von Heyden (?), ha continuato a riprodursi: si sono susseguite varie generazioni, il cui numero esatto non ho potuto stabilire. Le forme corrispondenti a queste generazioni apparvero del tutto simili a quelle della seconda (Nota 15a), colla sola differenza che le alate spiegarono le ali, come fanno di solito le altre fillossere, e volarono, almeno nella maggioranza dei casi. Notevole è il fatto che a Roma l'abbondanza degli individui, col succedersi delle generazioni, invece di crescere, andò diminuendo, e ciò non solo perchè la generazione dei sessuali non è seguìta da altre fino alla primavera ventura, ma anche perchè i predatori delle fillossere furono molto abbondanti; forse anche intervennero microbi parassiti e vi contribuirono condizioni sfavorevoli alla vegetazione delle quercie (l'oidio). In Lombardia (Cuggiono) invece, alla fine di settembre la quantità degli individui non era molto minore che nella primavera a Roma; il maggior numero degli individui era in rapporto colle

(1) La Nota 18a è uscita sul Bollettino del Ministero di Agricoltura, Industria e Commercio, per ragioni indipendenti dalla mia volontà.

migliori condizioni di vegetazione delle piante. Lassù in Lombardia osservai anche le sessupare deporre le uova (trenta o più) disponendole in cerchi.

Riguardo alla denominazione della specie in discorso, io non mi sento di pronunciare un giudizio definitivo. La sinonimia delle fillossere è un caos nel quale non hanno gettato che pochi raggi di luce le sommarie descrizioni del Börner, incomplete, limitate ad alcuni stadî e non sempre esatte. Per cercare di dipanare questa matassa, mi son fatto inviare da Parigi (*Jardin des plantes*) dei campioni viventi di fillossere delle quercie e li ho trovati del tutto simili alla forma da me qui sopra illustrata. Ho così potuto concludere che ad essa dovevano appartenere, almeno in parte, le fillossere studiate dal Balbiani e da lui definite *Ph. quercus*. Avendo poi potuto consultare tutte le pubblicazioni del Lichtenstein, sono venuto alla conclusione che anche la sua *punctata* deve corrispondere alla specie in discorso. Ciò risulta ampiamente confermato dal Buckton.

Quella forma *haud tuberculata, dorso rubropunctata*, che il Del Guercio trova d'estate ed in principio d'autunno alla pagina inferiore delle foglie della *Quercus pedunculata* e che attribuisce alla moltiplicatrice della *Phylloxera acanthochermes*, non può essere che la specie intorno a cui disputiamo (1).

Infine per ora quest'ultima non è distinguibile da quella fillossera che il Börner definisce come *glabra* von Heyden. A questa specie egli riferisce anche certe fillossere da lui trovate a Monza in Lombardia, come pure, prima di lui, della Bonfigli ed altre da me trovate ad Arizzano (Piemonte) ecc.

Tutto sommato, la specie in discorso per ora non può separarsi dalla *Ph. glabra*, ma questa determinazione non è sicura del tutto, perchè la descrizione data dal Börner di questa specie, è incompleta e specialmente non contiene i caratteri delle alate e delle neonate.

La forma da me definita come *Ph. confusa*, ha continuato a riprodursi, ma è divenuta a poco a poco molto rara per le stesse ragioni esposte riguardo alla specie precedente, che nel caso attuale sembra abbiano avuto una maggiore influenza. Gli ultimi esemplari trovati a Roma, in settembre erano sessupari.

Quella fillossera che io un tempo supponevo che potesse essere la *punctata* del Lichtenstein, dopo circa un paio di generazioni molto simili alle due precedenti, diede luogo verso la metà di settembre ad una generazione mista, conducente cioè alla formazione delle solite madri virginopare attere (di prevalenza), di sessupare ninfali, cioè in abito di ninfe più o meno ti-

(1) Appunto seguendo il Del Guercio, anch'io da principio supponevo che fosse la *Ph. acanthochermes*.

piche (non numerose) e di sessupare alate (queste ultime in numero scarsissimo). A questa generazione ne seguì un'altra di sessupare in abito di madri attere. Soltanto tre alate abbiamo potuto conservare: esse però sono sufficienti per confermare che si tratta di una forma differente da una che si trova in Lombardia, probabilmente corrispondente alla *Ph. Foae* Börner, che a mio avviso è sinonimo di *Ph. coccinea* von Heyden. In ogni modo la specie da me studiata certamente non è la *punctata* Lichtenstein e può denominarsi *Ph. italica.*

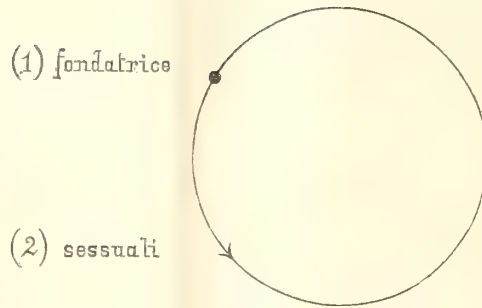
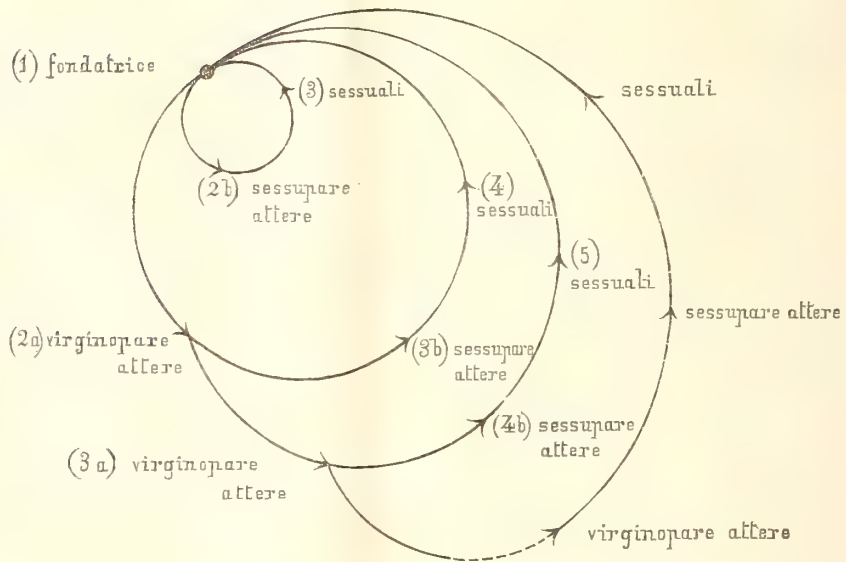
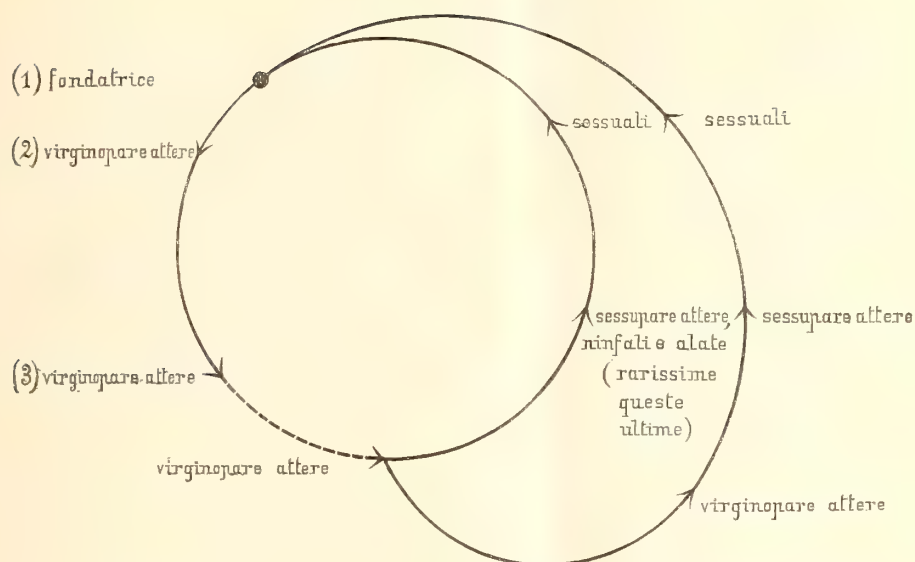
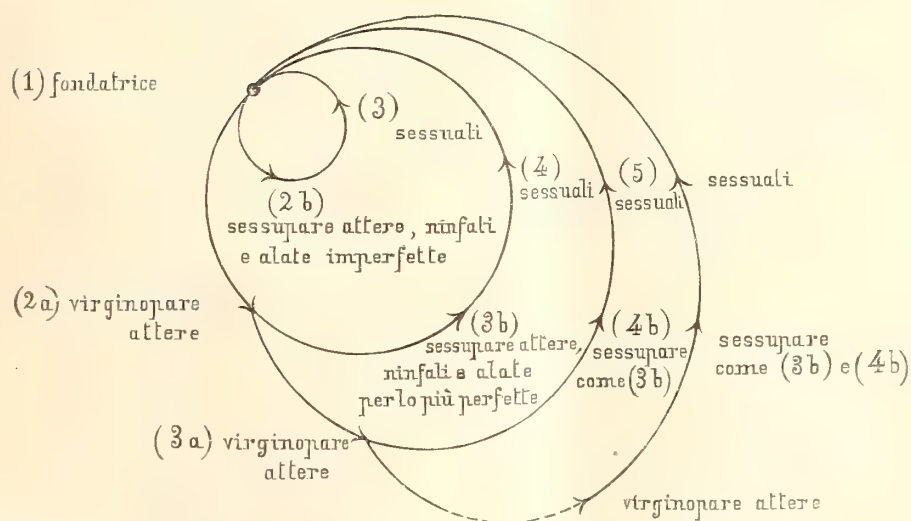
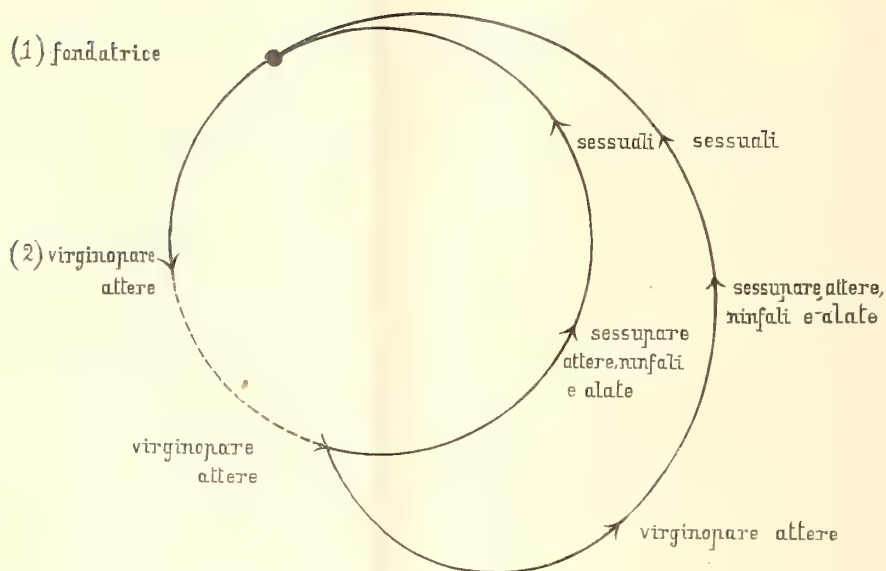
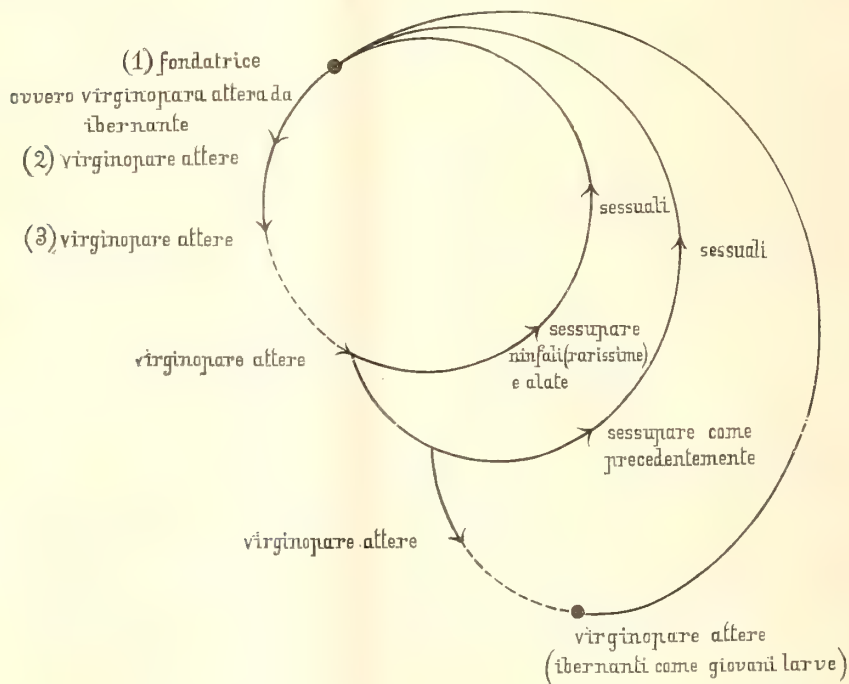
Riassumendo, la specie da me con molta circospezione supposta da prima *punctata* e poi *Ph. coccinea* von Heyden (?), è invece una specie nuova.

Riguardo alla *Foaiella Danesii* debbo notare che accanto alle madri verginopare attere, durante l'estate, comparvero le alate sessupare, oltre alle sessupare in abito di ninfe o di madri attere, poi seguì una generazione comprendente queste sole forme, cioè senza madri virginopare attere.

Quanto alla *M. corticalis*, dopo qualche altra generazione di attere seguì una generazione con poche madri verginopare attere, moltissime alate sessupare e qualche sessupara in abito ninfale incompleto. Il Börner solleva il dubbio che le alate della *M. corticalis* migrino ad altra pianta (*Carya*), il che non si verifica. Esse ovificano sulla corteccia e sui rami delle quercie, ove nascono sessuali ecc. Che molte si sperdano, o non arrivino a ovificare, non deve far meraviglia, quando si tenga presente quello che avviene per le altre fillossere e sopra tutto per la fillossera della vite.

Tornando ora alla sistematica delle forme in discorso, mi sembra che, benchè le differenze morfologiche siano piccole, pur tuttavia, dal punto di vista del ciclo di sviluppo e della disposizione delle uova, la *confusa*, la *glabra* e la *italica* meritino di essere elevate ciascuna al grado di sottogenere del genere *Phylloxera*, lasciando nel sottogen. *Phylloxera* soltanto la *Ph. quercus.*

Per ulteriori schiarimenti mi rimetto ai qui sotto riportati schemi del ciclo di sviluppo delle fillossere da me studiate, lasciando da parte, per ora, la *Acanthaphis spinulosa*, la *Phylloxera quercus* e la *Peritymbia vitifolii* (*Phylloxera vastatrix*), che hanno un ciclo più complicato e saranno oggetto di altra pubblicazione.

Nei miei schemi gli archi tratteggiati indicano i punti a cui corrispondono generazioni non esattamente numerate. Le differenze di lunghezza delle linee non hanno riscontro in alcun fenomeno reale e furono introdotte soltanto per rendere lo schema più chiaro. I numeri progressivi indicano il succedersi delle generazioni: colle lettere dell'alfabeto (*a*, *b*) sono indicate le diverse forme, a cui può dar luogo una medesima generazione.

I. — Schema del ciclo evolutivo dell'*Acanthochermes quercus*, Kollar.

II. — Schema del ciclo evolutivo della *Phylloxerella* (subgen. di *Phylloxera*) *confusa* (applicabile, in gran parte, anche alla *Phylloxerina salicis* e allo *Pseudochermes populi*; quivi però precedono alcune generazioni esclusivamente virginopare attere).

III. — Schema del ciclo evolutivo del *Phylloxeroides* (subgen. di *Phylloxera*) *italicum*.

IV. — Schema del ciclo evolutivo di *Paraphylloxera* (subgen. di *Phylloxera*) *glabra*.

V. — Schema del ciclo evolutivo di *Foaiella* (subgen. di *Phylloxera*) *Danesii.*

VI. — Schema del ciclo evolutivo di *Moritziella corticalis.*

Meccanica. — *Equazioni integro-differenziali della elasticità nel caso della isotropia.* Nota del Socio VITO VOLTERRA.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

Chimica-fisica. — *Ricerche chimico-fisiche sulla lente cristallina.* Nota del Corrisp. FILIPPO BOTTAZZI e di NOÉ SCALINCI.

XII. — INFLUENZA DEL Na Cl SULL'IMBIBIZIONE DELLA LENTE IMMERSA IN SOLUZIONI ACIDE E DI Na OH.

Abbiamo veduto (¹) che la soluzione 0,2n di Na Cl può essere approssimativamente considerata come quella nella quale la lente di cane subisce la minima variazione di peso. È questa soluzione che abbiamo quindi scelto per studiare l'influenza che esercita il Na Cl, in soluzione $\frac{n}{5}$, sul processo d'imbibizione della lente immersa in soluzioni di acido cloridrico, solforico e acetico e di Na OH. Per aumentare o diminuire la quantità dell'acido, della base e del Na Cl, abbiamo mescolato in proporzioni volumetriche diverse soluzioni egualmente concentrate (0,2 *g-eq*) di acido cloridrico, solforico e acetico e di soda caustica con soluzione 0,2n di Na Cl. La concentrazione totale del miscuglio, perciò, rimaneva sempre costante, e tale (0,2 *g-eq*) da non determinare se non una minima variazione di peso della lente per azione osmotica.

I risultati di queste ricerche sono raccolti nella tabella XXI e graficamente rappresentati nella fig. 12.

Essi dimostrano, in primo luogo, l'enorme differenza che esiste fra la Na OH e i tre acidi sperimentati circa il potere che hanno di agevolare il processo d'imbibizione in presenza di Na Cl. *Tanto la Na OH, quanto gli acidi favoriscono l'imbizione della lente immersa in soluzione 0,2n di Na Cl, ma la Na OH con forza e ad un grado enormemente superiori, in confronto con gli acidi.*

(¹) Nota VI.

TABELLA XXI. — *Imbibizione della lente in miscugli di soluzione di* NaCl *con soluzioni di acidi e di* NaOH.

PESO DELLA LENTE in grammi	20 cm³ di NaCl $\frac{n}{5}$		SODA CAUSTICA						ACIDO ACETICO					
			10 cm³ di NaOH $\frac{n}{5}$ + 10 cm³ di NaCl $\frac{n}{5}$ (*a*)		5 cm³ di NaOH $\frac{n}{5}$ + 15 cm³ di NaCl $\frac{n}{5}$ (*b*)		1 cm³ di NaOH $\frac{n}{5}$ + 19 cm³ di NaCl $\frac{n}{5}$ (*c*)		10 cm³ di Ac. ac. $\frac{n}{5}$ + 10 cm³ di Na Cl $\frac{n}{5}$ (*a*)		5 cm³ di Ac. ac. $\frac{n}{5}$ + 15 cm³ di NaCl $\frac{n}{5}$ (*b*)		1 cm³ di Ac. ac. $\frac{n}{5}$ + 19 cm³ di NaCl $\frac{n}{5}$ (*c*)	
Lente normale . .	0,443	Aumento percentuale del peso	0,456	Aumento percentuale del peso	0,443	Aumento percentuale del peso	0,456	Aumento percentuale del peso	0,475	Aumento percentuale del peso	0,640	Aumento percentuale del peso	0,476	Aumento percentuale del peso
Lente dopo 1/2 ora	0,454	2,48	0,695	52,41	0,689	55,53	0,569	24,78	0,509	7,15	0,656	2,5	0,482	1,26
» » 1 »	0,461	4,06	0,924	102,85	0,780	76,07	0,625	37,06	0,500	5,26	0,657	2,6	0,490	2,94
» » 1 1/2 ore	0,448	1,12	0,787	72,58	0,893	98,68	0,701	53,72	0,506	6,52	0,659	2,92	0,479	0,63
» » 2 »	0,450	1,58	0,790	73,24	0,964	117,60	0,766	67,98	0,511	7,57	0,657	2,6	0,479	0,63
» » 2 1/2 »	0,448	1,12	0,806	78,94	0,812	83,29	0,830	82,01	0,517	8,84	0,658	2,81	0,489	2,73
» » 3 »	0,449	1,32	0,892	95,61	0,729	64,56	0,824	80,70	0,516	8,63	0,660	3,12	0,484	1,68
» » 24 »	0,461	4,06	—	—	—	—	—	—	0,556	17,07	0,692	8,12	0,501	5,25

PESO DELLA LENTE in grammi	ACIDO SOLFORICO						ACIDO CLORIDRICO					
	10 cm³ $\frac{n}{5}$ 1/2 H_2SO_4 + 10 cm³ di NaCl $\frac{n}{5}$ (*a*)		5 cm³ $\frac{n}{5}$ 1/2 H_2SO_4 + 15 cm³ di NaCl $\frac{n}{5}$ (*b*)		1 cm³ $\frac{n}{5}$ 1/2 H_2SO_4 19 cm³ di NaCl $\frac{n}{5}$ (*c*)		10 cm³ $\frac{n}{5}$ HCl + 10 cm³ di NaCl $\frac{n}{5}$ (*a*)		5 cm³ $\frac{n}{5}$ HCl + 15 cm³ di NaCl $\frac{n}{5}$ (*b*)		1 cm³ $\frac{n}{5}$ HCl + 19 cm³ di NaCl $\frac{n}{5}$ (*c*)	
Lente normale . .	0,572	Aumento percentuale del peso	0,571	Aumento percentuale del peso	0,511	Aumento percentuale del peso	0,474	Aumento percentuale del peso	0,637	Aumento percentuale del peso	0,476	Aumento percentuale del peso
Lente dopo 1/2 ora	0,594	3,84	0,592	3,67	0,525	2,73	0,501	5,69	0,663	4,08	0,488	2,52
» » 1 »	0,607	4,37	0,596	4,19	0,527	3,11	0,517	9,06	0 667	4,70	0,491	3,15
» » 1 1/2 ore	0,605	5,94	0,596	4,19	0,528	3 32	0,505	6,54	0,671	5,40	0,493	3,57
» » 2 »	0,604	5,59	0,602	5,26	0,527	3,11	0,500	5,48	0,671	5,40	0,491	3,15
» » 2 1/2 »	0,605	5,94	0,601	5,08	0,530	3,71	0,508	7,17	0,676	6,12	0,494	3,57
» » 3 »	0,613	7,16	0,602	5,26	0,530	3,71	0,516	8,86	0,673	5,65	0,496	4,20
» » 24 »	0,638	11,53	0,640	11,88	0,543	6,26	0,635	33,9	0,762	19,62	0,516	8,40

Osservando la fig. 12 si vede che tutte le curve decorrono sopra quella che rappresenta l'imbibizione in soluzione 0,2n Na Cl, eccetto una e solamente per un tratto al principio del suo decorso (quella che rappresenta l'imbibizione della lente nel miscuglio 1 cm^3 0,2n HCl + 19 cm^3 0,2n Na Cl). Ciò vuol dire che tutti gli acidi adoperati, e a qualsiasi concentrazione, agevolano l'imbibizione, per quanto enormemente meno della Na OH.

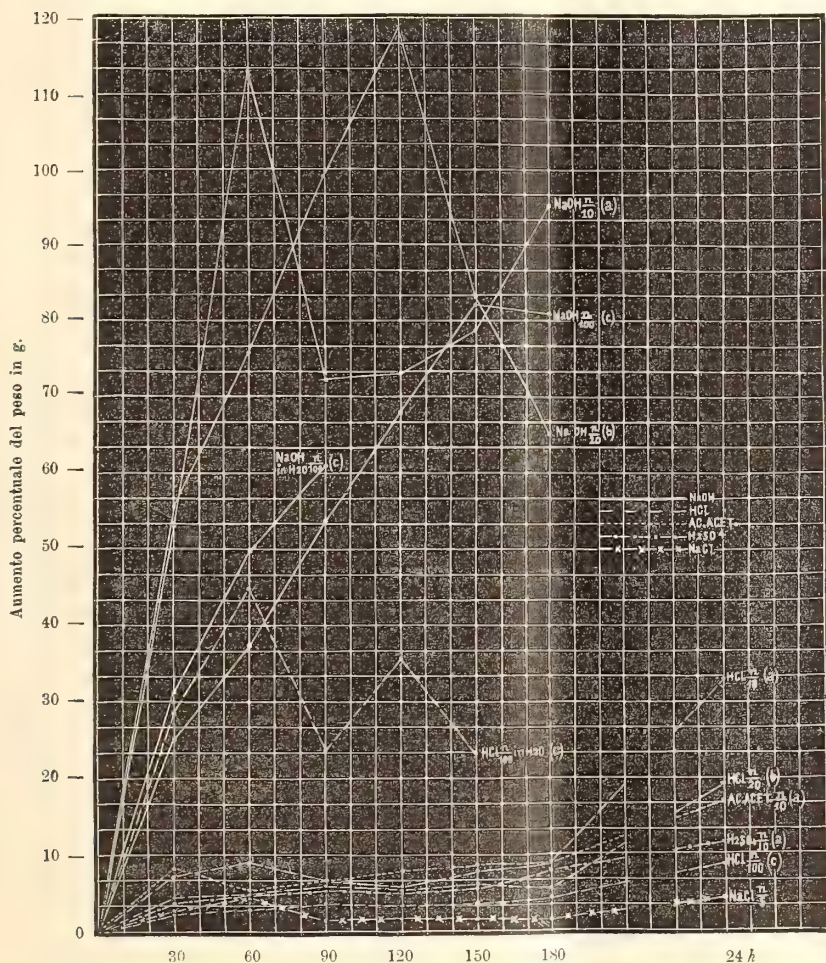



Fig. 12.

Se ora esaminiamo particolarmente l'influenza che esercita la concentrazione dell'acido o della base, troviamo regolarità degne di nota.

Per quanto riguarda la Na OH, vediamo che ciascuna delle tre curve, dopo un'ascesa, che è tanto più rapida quanto maggiore è la concentrazione dell'alcali, presenta un apice che è tanto più prossimo a l'asse delle ordinate anche quanto maggiore è la concentrazione.

Ciò vuol dire che *la velocità dell'imbibizione è direttamente proporzionale alla concentrazione degli* OH^-. La curva *a* presenta un'irregolarità, cioè un avvallamento fra due cime. Questa irregolarità evidentemente è dovuta al fatto che l'eccessiva concentrazione della Na OH determina macerazione degli strati superficiali e perdita di sostanza della lente, che per ciò diminuisce di peso. Se ciò non fosse, l'apice della curva *a* si troverebbe sopra quello della curva *b*, come questo si trova sopra quello della curva *c*, a indicare che, non solamente la velocità, ma *anche la grandezza dell'imbibizione è proporzionale alla concentrazione della base.* La discesa della curva, dopo l'apice, dimostra il disfacimento la dissoluzione della sostanza proteica lenticolare nel liquido in cui la lente è immersa. Questa è anche la ragione, per cui non si possono continuare le pesate dopo la terza ora d'immersione.

Se poi confrontiamo questi resultati con quelli dell'immersione della lente in soluzioni molto diluite di Na OH [1], in assenza di sale, troviamo che senza dubbio il sale deprime alquanto l'imbibizione della lente. Ma la depressione è molto maggiore nel caso dell'imbibizione in acidi, che non in quello dell'imbibizione in soluzioni variamente concentrate di Na OH.

Basta, infatti, dare uno sguardo alle curve della fig. 12, per notare che le curve degli acidi si elevano di pochissimo sull'ascissa, mentre quelle della Na OH si elevano moltissimo. Nella figura abbiamo riprodotto due curve dell'imbibizione della lente in soluzione 0,01 *g-eq* rispettivamente di HCl e di Na OH. Queste due curve vanno confrontate, naturalmente, solo con quelle dell'imbibizione in miscela acido-salina e alcali-salina che hanno una concentrazione acida e rispettivamente alcalina pari a 0,01 *g-eq*. Ebbene, da questo confronto resulta che, a parità di concentrazione acida e alcalina, la curva dell'imbibizione in HCl in assenza di NaCl è molto più elevata sull'ascissa in confronto con quella dell'imbibizione in presenza di Na Cl, e la curva dell' imbibizione in Na OH in assenza di sale un poco più alta di quella dell'imbibizione in presenza di sale. Ciò dimostra che la miscela acido-salina è assai più sfavorevole al processo d'imbibizione che non la miscela alcali-salina; o, in altre parole, che il sale neutro deprime l'imbibizione della lente assai più quando è immersa in soluzione acida che quando è immersa in soluzione alcalina.

Tutto ciò è in perfetto accordo coi resultati delle ricerche di chimica generale dei colloidi, propriamente delle ricerche sull'azione dei sali neutri sopra le alcaliproteine e le acidoproteine; ma su ciò non è qui il luogo di insistere.

Noteremo che, in conseguenza della minore imbibizione che la lente subisce in soluzioni alcali-saline, essa vi si conserva anche meglio, e la capsula non si rompe nemmeno dopo due ore d'immersione in una soluzione

[1] Ved. Nota XI.

alcali-salina la cui concentrazione in alcali l'avrebbe rotta già in minor tempo se non fosse stata la presenza del sale. Per ciò, abbiamo potuto pesare le lenti per più lungo tempo, e constatare aumenti del loro peso di più del 100 °/₀, cosa impossibile a constatare nelle pure soluzioni di Na OH di concentrazione eguale.

Per quanto riguarda gli acidi, possiamo esaminare prima l'influenza della concentrazione, poi quella della natura dell'acido. Solo dell'acido cloridrico abbiamo tracciato nella fig. 12 le tre curve *a*, *b* e *c*, corrispondenti alle tre concentrazioni; degli altri acidi vi si trova tracciata la sola curva *a*, che corrisponde alla concentrazione maggiore. Ora si vede che la curva *a* dell'HCl sta sopra quella *b*, e questa sopra la curva *c*, a significare che *per l'acido cloridrico la grandezza dell'imbibizione è direttamente proporzionale alla concentrazione degli* H^+; e lo stesso può rilevarsi, consultando la tabella XX, per l'acido solforico e per l'acido acetico. Se poi si considerano le tre curve *a* dei tre acidi alla maggiore concentrazione, si vede che esse decorrono, nelle prime tre ore d'immersione, approssimativamente sulla medesima ascissa, con questo di particolare che le due curve *a* dell'acido cloridrico e dell'acido acetico decorrono un poco sopra quella dell'acido solforico, e che esse s'intersecano in due punti. In altre parole, *l'acido cloridrico e l'acido acetico favoriscono, in presenza di Na Cl, l'imbibizione un poco più dell'acido solforico, a parità di concentrazione.* Se finalmente si considera lo stato delle lenti dopo 24 ore d'immersione (una così lunga immersione qui è possibile, appunto perchè l'imbibizione e l'alterazione delle lenti non sono molto grandi), si vede che la stessa relazione sussiste fra i tre acidi: dopo 24 ore d'immersione, l'aumento percentuale del peso è maggiore nella lente immersa in soluzione di HCl che non nella lente immersa in soluzione di acido acetico e di acido solforico; e fra le tre concentrazioni dell'acido cloridrico: dopo 24 ore l'imbibizione della lente alla concentrazione *a* è maggiore che alla concentrazione *b*, e a questa maggiore che alla concentrazione *c*.

I mutamenti d'aspetto della lente sono del seguente tenore.

Nelle *soluzioni di Na OH e Na Cl,* il sollevamento della capsula si osserva quasi subito, a tutt'e tre le concentrazioni di Na OH (dopo 5′-10′); dopo 60′-90′, nella lente immersa nella soluzione *a* (maggiore concentrazione di Na OH) si vede attorno alla capsula come una nubecola, dovuta alla macerazione di essa, che comparisce più tardi alle altre concentrazioni. La capsula intanto continua a distendersi, e alla fine della terza ora d'immersione è sì grandemente distesa, che il corpo della lente, situato quasi nel centro d'uno spesso involucro liquido, costituisce, per diametro, appena un terzo di tutta lente. Lo strato superficiale della lente, alla terza ora, presenta sempre un aspetto grigiastro ed è disgregato. Ciò non ostante, di vero opacamento della lente non può parlarsi. Il liquido adunato fra la capsula e il corpo del cristallino è una soluzione di alcalifacoproteina.

Nelle *soluzioni di acido acetico e Na Cl,* alla fine della terza ora, non si vede sollevamento della capsula. Per quanto riguarda la trasparenza, alla concentrazione *a* di

acido la lente si presenta leggermente opalescente, meno alla concentrazione *b*, appena obnubilata alla concentrazione *c*: ma in tutte le miscele si osserva la figura stellata sulla superficie del cristallino.

Nelle *soluzioni di acido cloridrico e Na Cl*, la lente si trova visibilmente aumentata di volume alla fine della terza ora, e più ancora dopo 24 ore d'immersione; ma nelle prime ore non v'ha sollevamento della capsula. Dopo 24 ore, la lente immersa nelle soluzioni *a* e *b* presenta una zona corticale di lieve opalescenza, in mezzo a cui si scorge il nucleo trasparente; nel liquido *a*, la lente presenta massa corticale spessa e nucleo piccolo; nel liquido *b*, massa corticale poco spessa e nucleo di dimensioni maggiori; nel liquido *c*, la lente è superficialmente opacata all'equatore, senza sollevamento della capsula (tutto ciò, sempre dopo 24 ore).

Finalmente, nelle *soluzioni di acido solforico e Na Cl*, alla fine della terza ora, nessun sollevamento della capsula si può scorgere nella lente immersa nei tre liquidi; ma, mentre la lente immersa nei liquidi *a* e *b* mostra evidente l'opacità stellata ed altre piccole macule all'equatore, quella immersa nelle soluzioni *b* e *c* è affatto trasparente. Dopo 24 ore, non si osserva nemmeno sollevamento della capsula, in nessuna delle tre soluzioni; ma, mentre la lente immersa nei liquidi *a* e *b* presenta solo un tenue opacamento diffuso (più accentuato in quella immersa nel liquido *a*), la lente immersa nel liquido *c* presenta l'aspetto di un blocco di paraffina.

Le nostre *considerazioni* si riferiscono, da un lato all'imbibizione della lente tenuta in conto di un blocco colloidale, dall'altro alle alterazioni della sua trasparenza, in relazione con la natura delle soluzioni in cui era immersa.

Per quanto riguarda il primo punto, i resultati da noi ottenuti sono un importante contributo alla chimica generale dei colloidi organizzati, vale dire dei colloidi proteici costituenti i protoplasmi differenziati. È evidente che gli alcali sono i più potenti agevolatori del processo d'imbibizione dei tessuti, e che il grado fisiologico d'imbibizione di ogni cellula o fibra vivente corrisponde a un certo rapporto fra la concentrazione dei sali neutri e quella dei sali le cui soluzioni acquose dànno reazione alcalina in conseguenza della loro dissociazione idrolitica (il carbonato e il fosfato di sodio), vale a dire fra i sali neutri e l'alcali libero del plasma sanguigno e degli altri liquidi interni, o meglio fra gli ioni dei sali neutri e i Na^{+} e OH^{-} in cui si dissocia l'alcali che nasce dalla scissione idrolitica dei sali formati di un acido debole (carbonico, fosforico) e una base forte (soda). Data una certa concentrazione degli OH^{-}, l'imbibizione della lente (dei tessuti) è maggiore in assenza di sali neutri, i quali deprimono il potere degli OH^{-} di agevolare l'imbibizione, tanto più quanto maggiore è la loro concentrazione. La regolazione dell'imbibizione è in relazione con la concentrazione degli OH^{-} da una parte e dei sali neutri dall'altra. I sali neutri agiscono non solo per la loro concentrazione, ma anche a seconda della natura del catione. Ciò non resulta da ricerche sperimentali da noi fatte sulla lente, ma da quanto già si sa sulle reazioni colloidali delle proteine debolmente alcaline, le quali p. e. sono fiocchificate a caldo da una quantità piccolissima di Ca^{++}, mentre i Na^{+} sono incapaci di produrre lo stesso effetto.

Da queste nostre ricerche resulta che la velocità e la grandezza dell'imbibizione della lente sono direttamente proporzionali alla concentrazione degli OH^- e inversamente propozionali alla concentrazione del Na Cl. Ebbene non altrimenti si comporta la viscosità delle sospensioni di globulina o delle (pseudo)-soluzioni di essa in soluzione moderatamente concentrata di un sale neutro (Na Cl): la viscosità aumenta, entro certi limiti, coll'aumento della concentrazione degli OH^- e diminuisce coll'aumentare della concentrazione del sale ([1]). Ora l'aumento della viscosità è verosimilmente indizio di un aumento dell'imbibizione del colloide sospeso o sciolto, di passaggio di acqua dallo stato di acqua libera intergranulare allo stato di acqua legata per imbibizione, quindi di diminuzione dell'acqua intergranulare. Non è qui il luogo di fare un confronto fra i resultati da noi ottenuti sulla lente, e quelli ottenuti da altri sui muscoli e sul siero sanguigno; ma il confronto porterebbe alla conclusione generale che esiste completa analogia fra il modo di comportarsi delle proteine organizzate e quello delle proteine del siero del sangue.

Anche gli acidi aumentano l'imbibizione della lente (e dei muscoli), come aumentano la viscosità delle soluzioni proteiche, ma assai meno della Na OH; e fra gli acidi da noi sperimentati, l'acido cloridrico è il più attivo in confronto con l'acido acetico e solforico: il che evidentemente dipende da un'azione specifica dei diversi anioni. Senza dubbio, gli H^+ agevolano l'imbibizione, come gli OH^-, sebbene assai meno. Quando l'anione, come nel caso dell'HCl, non ostacola o ostacola poco l'azione degli H^+, questa si manifesta interamente. Ma gli anioni acetico e solforico, come agevolano il processo di fiocchificazione delle proteine sciolte, così debbono inibire l'imbibizione assai più dei Cl^-; essi quindi deprimono l'azione agevolante degli H^+.

Non abbiamo ancora fatto ricerche con diverse basi; ma si può prevedere che, a parità di concentrazione, la $Ba(OH)_2$ e la $Ca(OH)_2$ imbevono la lente (e i muscoli ecc.) assai meno della Na OH e della KOH.

Abbiamo veduto che le soluzioni diluite di Na OH non opacano la lente; naturalmente, se le soluzioni sono relativamente troppo concentrate, tanto da produrre enorme imbibizione e disfacimento degli strati superficiali della lente, questa si presenta alterata e opacata. Ma questo opacamento, come quello che vi determina la semplice acqua distillata, è di natura puramente fisica: nel primo caso esso è dovuto all'eccessiva disgregazione del tessuto del cristallino; nel caso dell'acqua, alla stessa causa e in parte all'incipiente precipitazione della facoproteina per sottrazione di alcali.

Gli acidi invece determinano opacamento della lente per precipitazione della facoproteina, che in natura è un'alcali-proteina solida, dotata però di

([1]) Ved. Bottazzi, *Arch. di Fisiol.*, VII, 1909.

proprietà analoghe a quelle della facoproteina in soluzione debolmente alcalina. All'azione precipitante degli H^+ sull'alcaliproteina, però, si aggiunge l'azione specifica degli anioni, altrimenti non potremmo spiegarci la maggior azione opacante degli acidi acetico e solforico in confronto con l'acido cloridrico.

Fisica — *Intorno ad alcune applicazioni di un prisma isoscele ad inclinazione costante.* Nota di G. Guglielmo, presentata dal Socio P. Blaserna.

È noto che in un prisma isoscele, p. es. di vetro, la faccia compresa fra gli angoli uguali riflette totalmente i raggi luminosi che cadono su di essa nell'interno del prisma con un incidenza maggiore di circa 42° e si comporta quindi come uno specchio piano brillantissimo, che ha inoltre il vantaggio sugli specchi usuali di produrre immagini intense anche dei punti luminosi che si trovano angolarmente vicini al piano della faccia, o su di esso piano o anche dietro di esso fino ad un certo angolo, perchè la rifrazione dei raggi luminosi sopra una o l'altra delle faccie laterali fa deviare sul lato riflettente della faccia molti raggi che senza di essa rifrazione non vi cadrebbero.

Se si colloca un tal prisma dinanzi all'obbiettivo di un cannocchiale o direttamente dinanzi all'occhio, in modo che l'asse ottico o l'asse principale coincida all'incirca col piano della faccia riflettente, si osservano due immagini degli oggetti lontani, una, quella solita prodotta dai raggi che penetrano direttamente nella parte rimasta scoperta dell'obbiettivo o della pupilla, l'altra prodotta dai raggi che si riflettono internamente o esternamente sulla faccia suddetta. Queste due immagini sono simmetriche rispetto al piano della faccia e si intersecano quindi nei punti i quali giacciono su di esso piano, e producono così una sola immagine.

[Gli oggetti vicini producono invece tre immagini, perchè quella prodotta per riflessione interna è un po' spostata parallelamente per effetto della rifrazione e non coincide esattamente con quella prodotta per riflessione esterna.

Se gli angoli adiacenti alla faccia riflettente non fossero uguali, le due rifrazioni e dispersioni, all'ingresso e all'egresso del prisma, non si compenserebbero interamente e l'immagine prodotta per riflessione risulterebbe deviata, deformata, e non acromatica. Se il prisma fosse un po' piramidale l'immagine riflessa sarebbe spostata lateralmente rispetto al piano di incidenza e non potrebbe mai coincidere coll'immagine diretta.

Se si dovessero osservare oggetti per riflessione sotto un incidenza interna minore di 42°, la riflessione sarebbe parziale e gioverebbe quindi, per evitare la relativa perdita di luce, che la faccia fosse inargentata].

Credo che il prisma suddetto, che fin dal 1820 fu dall'Amici applicato ad un sestante e ad un cannocchiale « iconantidiptico », possa avere parecchie altre utili applicazioni. Così disposto su un treppiedi con viti di livello in modo che la faccia riflettente possa esser resa orizzontale, esso potrà servire come orizzonte artificiale, anche per oggetti che trovansi molto vicini all'orizzonte o sotto di questo; si potrà riconoscere l'orizzontalità della faccia, cambiandone o meglio invertendone l'orientazione.

Inoltre se il prisma è sospeso a modo di pendolo, sì che possa oscillare liberamente attorno ad un asse parallelo alle costole, orizzontale e perpendicolare all'asse ottico del cannocchiale, per l'azione della gravità esso prisma si disporrà colla faccia riflettente inclinata sull'orizzonte di un angolo costante.

Anzitutto se l'asse è collocato in modo che la faccia riflettente si disponga orizzontalmente, il prisma con cannocchiale o senza, potrà servire come livella per riconoscere quali punti si trovino nel piano orizzontale che passa per l'occhio dell'osservatore, poichè essi si trovano nell'intersezione delle due immagini, una diritta, l'altra rovesciata, prodotte dal prisma, e dànno una sola immagine. Sarà facile verificare l'orizzontalità della faccia riflettente, basterà invertire il prisma (facendolo girare di 180° attorno ad un asse verticale), i punti che trovansi allo stesso livello dell'occhio dell'osservatore dovranno risultare gli stessi di prima.

Mi son servito di una livella di questo genere in varie esperienze di ottica, per verificare oppure ottenere l'orizzontalità dei raggi provenienti sia direttamente dal portaluce sia dopo essere stati riflessi e rifratti; la maggior parte dei fenomeni riescono così più nitidi.

Una tale livella può servire altresì da orizzonte artificiale, da appendersi, nei modi che saranno descritti in seguito, al tubo del cannocchiale dinanzi all'obbietttvo nei sestanti o cerchi graduati fissi, procurando il doppio vantaggio di esser sempre nel campo del cannocchiale, e di poter servire per punti situati vicini o anche al disotto dell'orizzonte, quali possono capitare in luoghi montuosi, o in ascensioni aeronautiche.

Se invece l'asse è collocato in modo che la faccia riflettente si disponga verticalmente, lo strumento potrà servire per la verificazione dell'ora o la determinazione della longitudine, coll'osservare quando due stelle (una delle quali potrebbe essere la Polare) hanno la stessa altezza; difatti orientando convenientemente il prisma si può condurre l'immagine riflessa di una stella ad essere sulla stessa verticale dell'immagine diretta dell'altra, e quindi a coincidere con essa se entrambe hanno la stessa altezza. L'esatta verticalità dello specchio si riconosce agevolmente, perchè osservando con un cannocchiale munito d'oculare di Gauss, inclinato e diretto verso l'intersezione del piano della faccia con un vicino orizzonte artificiale, l'immagine del reticolo per evidenti ragioni geometriche dovrà apparire unica. Se lo specchio e l'orizzonte

fossero entrambi lamine piane di vetro, si potrebbero, osservando anzitutto colla luce del sodio, ottenere frange di interferenza che si allargherebbero a misura che la perpendicolarità delle due lamine diviene più esatta.

Finalmente se l'asse è collocato in modo che la faccia riflettente prenda una inclinazione qualsiasi, diversa da 0° e da 90° ma costante, lo strumento, che potrà quindi esser chiamato Clinostato, servirà utilmente e facilmente all'osservazioni delle altezze corrispondenti del sole o d'una stella, poichè le due immagini, diretta e riflessa della medesima, coincideranno quando la sua altezza, sia ad Est che ad Ovest, sarà uguale all'inclinazione costante della faccia riflettente sull'orizzonte. Oggetto precipuo di questa Nota è studio e la descrizione di questo strumento.

Fig. 1.

La coincidenza o la distanza delle due immagini, diretta e riflessa, di una stella dipendono oltrechè dall'inclinazione della faccia riflettente anche dall'orientamento e dall'inclinazione dell'asse di oscillazione, quindi affinchè la coincidenza delle due immagini suddette sia indizio sicuro d'una costante altezza di una stella è necessario che l'orientamento rispetto alla stella e l'inclinazione dell'asse siano in ogni caso gli stessi; l'orientamento e l'inclinazione più facili ad ottenersi e più propizii all'esattezza delle determinazioni si hanno quando l'asse di rotazione è perpendicolare al piano azimutale della stella (ossia all'asse ottico del cannocchiale se la stella appare nel centro del campo) ed orizzontale.

Sebbene, come l'osservazione ed il calcolo dimostrano, non sia necessario che queste condizioni siano soddisfatte molto esattamente e quindi siano molto facilmente ottenibili, è utile determinare l'effetto di una deviazione da ciascuna di esse.

Sia ZA la traccia sulla sfera celeste del piano azimutale di una stella A, AS quella perpendicolare dello specchio nel cui piano trovasi la stella, le due immagini diretta e riflessa coincideranno; se si fa ruotare lo specchio di un angolo $AZA' = Z$ dimodochè la sua traccia diventi A'B, la distanza

angolare della stella A dallo specchio ossia la semidistanza angolare della medesima dalla sua immagine sarà divenuta $AE = \varepsilon$ e l'angolo della congiungenti le due immagini col piano azimutale della stella sarà $BAE = \theta$. Siano inoltre $\delta = ZA$ ed h la distanza zenitale e l'altezza della stella, Δ l'angolo $ZAA' = ZA'A$, B l'angolo ZBA', k e k' gli archi AB ed AC, ε' l'arco CE', z l'arco $AA' = 2AM$; il triangolo rettangolo ZAM dà:

$$\operatorname{sen}\frac{z}{2} = \operatorname{sen}\delta \operatorname{sen}\frac{Z}{2}$$

il triangolo isoscele ZAA' dà:

$$\operatorname{sen}\Delta = \operatorname{sen}\delta \frac{\operatorname{sen} Z}{\operatorname{sen} z} = \cos\frac{Z}{2} : \cos\frac{z}{2};$$

il triangolo AA'E dà:

$$\operatorname{sen}\varepsilon = \cos\Delta \operatorname{sen} z = \operatorname{sen} 2h \operatorname{sen}^2\frac{Z}{2} \tag{1}$$

ed i triangoli ZA'B e BAE dànno

$$\cos B = \cos\delta \operatorname{sen} Z \quad , \quad \operatorname{sen}\theta = \frac{\cos\Delta}{\cos\delta} = \frac{\cos\delta \operatorname{sen} Z}{\cos\varepsilon}$$

ossia con molto approssimazione se Z è piccolo e quindi per la (1) lo è tanto più ε, si ha:

$$\operatorname{sen}\theta = \cos\delta \operatorname{sen} Z. \tag{2}$$

Risulta dunque per la (1) che se lo specchio devia dalla perpendicolarità al piano azimutale della stella, per effetto della rotazione di un piccolo angolo Z, le due immagini della stella supposte prima coincidenti verranno ad allontanarsi di un angolo $Z^2 \operatorname{sen} 2h/2$ notevolmente minore di Z se questo è piccolo e quindi trascurabile. Siccome per effetto di tale rotazione la congiungente le due immagini verrà a fare un angolo θ colla verticale, dello stesso ordine di grandezza di Z, basterà ottenere che essa congiungente sia approssimativamente verticale perchè Z sia piccolissimo e la sua influenza sulla distanza delle immagini sia trascurabile, e quindi le due immagini continuino apparentemente a coincidere nonostante la suddetta rotazione.

Colla nuova posizione dello specchio la coincidenza delle immagini avverrebbe se la stella fosse in B cioè per un'altezza $h' = h - k$, se h era l'altezza della stella A. La differenza fra l'altezza h' della stella B che produce due immagini coincidenti e l'inclinazione costante h dello specchio è k, che si ricava dal triangolo AEB che dà:

$$\operatorname{sen} k = \frac{\operatorname{sen}\varepsilon}{\operatorname{sen} B} = \frac{\operatorname{sen} 2\delta \operatorname{sen}^2\frac{Z}{2}}{\sqrt{1 - \cos^2\delta \operatorname{sen}^2 Z}}.$$

Se la stella A che inizialmente si è supposta nel piano dello specchio si trovasse in C, ad una piccola distanza k', le formule diverrebbero più complicate senza che i risultati essenziali derivanti dalle (1) e (2) possano cambiare. In questo caso il triangolo AE'B darebbe

$$\operatorname{sen} \varepsilon' = \operatorname{sen} (k + k') . \operatorname{sen} B = \operatorname{sen} \varepsilon \left(\cos k' + \frac{\operatorname{sen} k'}{\operatorname{tang} k} \right) .$$

La rotazione ora considerata dello specchio attorno ad un asse verticale, oltre ad essere in condizioni ordinarie poco nociva, è inoltre praticamente impossibile a prodursi se l'asse di oscillazione del prisma è fissato stabilmente al cannocchiale; più facilmente invece può prodursi una rotazione attorno ad un asse orizzontale, come avverrebbe, allorchè dopo aver osservato

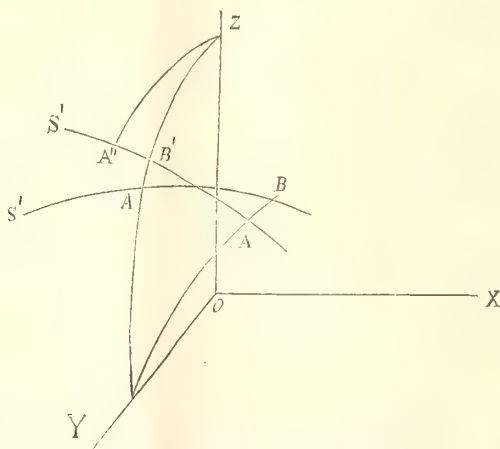



Fig. 2.

il contatto delle immagini ad Est si gira il cannocchiale per il nuovo contatto ad Ovest, se il piano su cui riposa lo strumento e sul quale si effettua la rotazione non fosse verticale e lo strumento fosse sprovvisto di livella e di viti calanti.

Sia Z lo zenit, ZOY il piano azimutale della stella A, ZAY l'intersezione di questo piano colla sfera celeste, AB quella dello specchio; suppongo che l'asse o coltello di sospensione del prisma si trovi nel piano ZX e sia all'incirca parallelo ad OX, cioè orizzontale. Se si fa ruotare quest'asse di un certo angolo ZYB = Y, che suppongo molto piccolo, attorno ad OY, esso rimarrà nel piano ZX che è verticale e per necessità di equilibrio vi rimarrà altresì il centro di gravità del prisma colla sua armatura, quindi lo specchio ruoterà anche esso di un angolo Y attorno ad OY, prendendo per es. la posizione indicata dalla traccia S'B', il punto A dello specchio andrà in A' e sarà l'inclinazione primitiva dello specchio YA = h = YA' ed inoltre sarà YB =

$= YB' = \frac{\pi}{2} - ZB'$. Pongo $ZB' = \alpha''$; se ZA'' rappresenta l'arco di cerchio massimo condotto da Z perpendicolarmente alla nuova traccia dello specchio ed è $ZA'' = \delta'$, la nuova inclinazione dello specchio sull'orizzonte sarà $\pi/2 - \delta' = h'$.

Ciò posto, il triangolo rettangolo $ZA''B'$ dà:

$$\text{sen}\,\delta'/\text{sen}\,B' = \text{sen}\,\alpha''/1\,,$$

ed il triangolo YAB dà:

$$\text{sen}\,h/\text{sen}\,B = \text{sen}\,YB/1\,,\ \text{ossia}\ \ \text{sen}\,h/\text{sen}\,B' = \cos\alpha''/1\,,$$

ed inoltre $\text{tang}\,\alpha'' = \cos Y\,\text{tang}\,h$, mentre dalle due precedenti uguaglianze si ha: $\text{tang}\,\alpha'' = \text{sen}\,\delta'/\text{sen}\,h = \cos h'/\text{sen}\,h$. Si ottiene dunque:

$$\cos h' = \cos h \cos Y\,,$$

e differenziando rispetto ad Y, essendo h costante:

$$dh' = \frac{\cos h}{\text{sen}\,h'} \cdot \text{sen}\,Y\,dY$$

quindi se si considera l'angolo Y di cui ha ruotato l'asse di sospensione come un infinitesimo di primo ordine, la variazione dell'inclinazione dello specchio, ossia approssimativamente il semiallontanamento che ne seguirà delle due immagini prima coincidenti sarà un infinitesimo di 2° ordine.

Se però l'asse avesse già una sensibile inclinazione Y sull'orizzonte, ossia se essendo orizzontale lo si facesse inclinare prima di un angolo finito Y, poi di un angolo infinitesimo (praticamente piccolissimo) dY per effetto di quest'ultima rotazione la variazione dh', dove sen Y sarebbe finito sarebbe dello stesso ordine di grandezza di dY.

È utile notare che mentre la rotazione attorno ad OZ (in qualsiasi senso a partire dallo zero) fa diminuire l'altezza della stella cui corrisponde la coincidenza delle immagini, una rotazione dell'asse attorno ad OX (in qualsiasi senso a partire dall'orizzontalità) produce un aumento della stessa altezza. Gli effetti di queste due rotazioni sono contrarî e possono compensarsi; di questa proprietà mi son giovato per rimediare alle imperfezioni degli stru menti da me costruiti.

Risultano da quanto precede le seguenti due regole per riconoscere la buona collocazione del prisma: 1°) le due immagini quando sono separate devono essere su di una stessa verticale; 2°) cambiando il più possibile l'orientamento del cannocchiale, usando cioè un oculare di grande campo reale e facendo spostare le immagini da un lato all'altro del campo, la loro distanza deve rimanere costante, o variare in senso inverso coll'avvicinarsi e successivo

allontanarsi dal centro del campo. Questa distanza deve rimanere costante anche se si fan girare alquanto le viti di livello.

Questa osservazione si fa comodamente scegliendo una stella le cui immagini quasi coincidano quando essa passa al meridiano, e quindi varia lentamente d'altezza, oppure facendo variare con opportuni pesetti l'inclinazione del prisma in modo da ottenere con qualsiasi stella questa condizione.

Le variazioni dell'inclinazione della faccia riflettente derivanti da quelle dell'inclinazione dell'asse di sospensione, sono evitate se il prisma può ruotare attorno ad un punto invece che attorno ad un asse ciò che si può ottenere sia con una sospensione cardanica, sia mediante una punta acuta d'acciaio fissata stabilmente al prisma in posizione conveniente e riposante sopra un

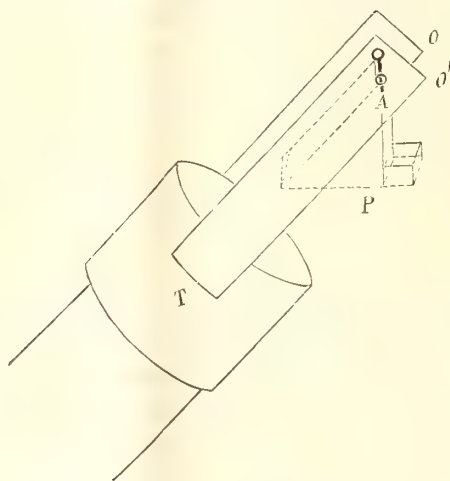



Fig. 3.

piano o una capsuletta d'agata. Quest'ultima disposizione molto semplice renderebbe difficile l'esatto orientamento del prisma, e potrebbe servire solo quando esso non fosse necessario, ossia quando la faccia riflettente dovesse essere orizzontale, come nella livella e nell'orizzonte artificiale suddetti.

La figura rappresenta i particolari del modo di sospensione del prisma, nello strumento da me sperimentato. Un corto tubo d'ottone T si può adattare esattamente sul tubo di un cannocchiale dal lato dell'obbiettivo ed è munito di due rigide liste O, O′ pure d'ottone, simmetriche, saldatevi parallelamente all'asse, le quali all'estremità libera portano i cuscinetti su cui riposa l'asse di sospensione del prisma P, il qual asse deve esser perpendicolare all'asse del tubo. Il tubo T poteva ruotare con un conveniente attrito attorno al tubo del cannocchiale ed era munito di una graduazione arbitraria su cui un indice fisso al cannocchiale indicava la posizione, determinata una volta per sempre, per la quale l'asse di sospensione era orizzontale.

Feci coincidere all'incirca l'asse di sospensione colla costola superiore del prisma, perchè così mi era più facile ottenere l'opportuno parallelismo di entrambi, ma sarebbe stato forse più conveniente che detto asse fosse stato collocato nel mezzo della faccia riflettente (parallelamente alle costole del prisma) perchè l'ostruzione del campo prodotta dalle oscillazioni del prisma sarebbe stata simmetrica.

Feci molte prove usando come asse di sospensione un asse rotondo di acciaio (un pezzo di ferro da calze, di acciaio, di 1 mm. di diametro) perchè potevo così molto facilmente frenare le oscillazioni del prisma, ponendo a cavalcioni delle estremità libere dell'asse un filo o cordicella molto flessibile, colle estremità riunite e cariche di un peso più o meno grande, ma non riuscii a fissare i due cuscinetti estremi esattamente in linea retta ed il prisma non assumeva, fermandosi, una posizione esattamente costante, come potei osservare dirigendo lo strumento sia verso una stella prossima al meridiano e di tale altezza che le sue due immagini fossero pochissimo distanti, sia verso la sommità di un'alta vicina torre.

Sospesi quindi il prisma mediante due punte d'ago all'incirca verticali le cui estremità feci coincidere il meglio che mi fu possibile col prolungamento della costola suddetta; esse punte riposavano sul fondo di due vaschettine in forma di V (ottenute tirando alla lampada un tubo di vetro piatto) fissate esternamente all'estremità superiore delle liste O ed O′ suddette, e ripiene di un liquido molto viscoso.

Questo prisma sospeso, è molto sensibile, come l'orizzonte artificiale, alle correnti d'aria ed alle vibrazioni, che facendo oscillare l'immagine riflessa della stella impedirebbero l'esatta determinazione dell'istante in cui avviene la coincidenza delle due immagini.

Per difendere il prisma dalle correnti d'aria ho fatto uso di una scatola cilindrica di latta il cui coperchio, forato all'uopo, era saldato attorno al tubo del cannocchiale, e ad esso adattavo la scatola, il cui fondo pure con un foro del diametro del tubo era, coperto da una lamina di mica; tolta la scatola il prisma rimaneva accessibile e poteva esser tolto, pulito, modificato; collocata a posto la scatola, l'azione diretta delle correnti d'aria sul prisma era impedita. Usai anche una scatola pure col fondo di mica, che circondava il prisma e parte del tubo del cannocchiale senza toccarlo in nessun punto per evitare le vibrazioni che il vento imprimeva alla scatola e quindi al cannocchiale e al prisma. Inoltre, nel caso di un forte vento, collocai il cannocchiale presso una finestra socchiusa, colla fessura ostruita in massima parte.

Finalmente, per smorzare rapidamente le oscillazioni causate dalle inevitabili scosse che si producono sia nel far variare l'orientamento e l'inclinazione del cannocchiale per seguire il moto della stella, sia nel cambiar l'oculare che deve inizialmente avere un largo campo e poi un forte ingrandimento, usai

un liquido molto viscoso in cui pescavano per circa 1 cm. le punte d'ago che sostenevano il prisma.

La glicerina e l'olio di vasilina risultarono troppo fluidi, poichè la massa del prisma, coll'armatura d'ottone ed i contrappesi era relativamente grande ed il movimento delle punte suddette di poca ampiezza.

Usai varie mescolanze di olio di vasilina e colofonia, fuse assieme, due sostanze che non si alterano a contatto dell'aria. Alla temperatura di circa 25° risultò ottima una miscela di 2,5 parti in volume di colofonia ed una parte di olio di vasilina, che era viscosissima come colla sciolta e che sperimentai piuttosto per osservarne gli inconvenienti. I movimenti del prisma riuscivano lenti moderatamente ed aperiodici; ma la posizione in cui si fermava il prisma risultò affatto invariabile.

Lo strumento che sperimentai era buono per la parte ottica, molto imperfetto per la parte meccanica. Il cannocchiale aveva un obbiettivo di 27 mm., gli oculari ed il prisma rettangolare di 27 mm. di lato, di Steinheil. Il sostegno era formato da un sostegno da palloni (Kolbenträger, cioè un tavolinetto di ghisa su asta che può sollevarsi e ruotare entro un tubo montato su tre piedi a viti calanti) sul quale avevo fissato un altro piede munito di un asse orizzontale che sosteneva il cannocchiale. Questo piede era quindi troppo debole, ed imperfetto; effettuavo i cambiamenti d'orientazione facendo scorrere i piedi sul piano di marmo, poichè il movimento attorno all'asse del sostegno produceva troppe scosse. Regolai l'orizzontalità dell'asse di sospensione del prisma nel modo già indicato, in modo cioè che facendo spostare le due immagini da destra a sinistra del campo del cannocchiale la variazione della loro distanza fosse minima e simmetrica.

Lo spazio concesso a questa Nota mi impedisce di riferire i risultati ottenuti col clinostato nella verificazione dell'ora nel 1908 e nel 1909. Mi contenterò di affermare che il disaccordo fu, normalmente, inferiore ad un secondo; una maggior esattezza non era ottenibile nelle condizioni in cui operavo.

Fisica. — *Sulle osservazioni sismiche* (1). Nota del dott. ANTONINO LO SURDO, presentata dal Socio RÒITI.

Il comportamento di una colonna liquida usata come massa sismometrica.

Un recipiente di forma qualsiasi a pareti rigide riempito completamente da un liquido, venga assoggettato ad un moto rettilineo $x = f(t)$, per es., secondo la AB (fig. 1). La massa del liquido spinta dalle pareti è costretta a seguire lo stesso movimento del recipiente, quindi su ogni elemento di massa dm agisce in ogni istante una forza $x''dm$ diretta secondo AB, la quale deve compensare la reazione d'inerzia $-x''dm$. Tutte le forze parallele $-x''dm$ sugli elementi di massa, agiranno evidentemente allo stesso modo di quelle gdm dovute alla gravità, e ne risulta che secondo la direzione AB si avranno gli stessi fenomeni idrostatici i quali si osservano rispetto alla verticale nei liquidi pesanti in quiete. La differenza sta nell'accelerazione che per i liquidi pesanti è costante ed ha il valore g, mentre nei liquidi inerti è variabile, ed ha in ogni istante il valore $-x''$.

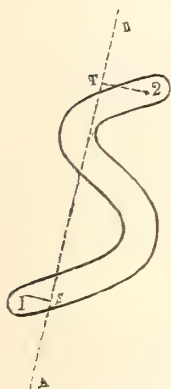



FIG. 1.

Fra due punti 1 *e* 2 *all'interno della massa liquida, avremo dunque una differenza di pressione dovuta all'inerzia, che sarà espressa da:*

$$p_1 - p_2 = l\sigma x'' ;$$

σ indica la densità del liquido, e l la distanza ST fra le proiezioni dei punti 1 e 2 sulla AB, e si suppone che i punti S e T si succedano nel verso positivo (1).

(1) Lavoro eseguito nel R. Istituto di Studî Superiori in Firenze. Vedi Nota precedente pubblicata in questo Vol. dei Rendiconti, fasc. 6°.

(2) Si può mettere in evidenza l'analogo del principio di Archimede nei liquidi inerti colla seguente esperienza molto semplice. In un recipiente pieno di liquido, per es. acqua, si pongano due corpi uno di densità minore e l'altro maggiore del liquido, due sferette (fig. 2), rispettivamente di sughero 1, e d'ottone 2. Accelerando il moto del recipiente, per es. secondo la freccia, noi vedremo la sferetta di sughero spostarsi nel senso stesso della freccia verso A, e quella di ottone in senso inverso, come avverrebbe se il tubo si trovasse disposto verticalmente sulla base CD. Una esperienza consimile è fatta dal Bjerknes, per mostrare l'estensione del principio di Archimede ai campi idrodinamici.

Posto ciò, supponiamo che il recipiente sia rigidamente connesso al suolo; le differenze di pressione che si avranno allora fra due punti della massa liquida dipenderanno dal moto di questo, e precisamente, per la relazione ora scritta, supponendo trattarsi di sole traslazioni, saranno proporzionali all'accelerazione sismica. Viene quindi ora spontanea l'idea di vedere se è possibile approfittare di queste differenze di pressione per la determinazione dell'accelerazione sismica, e perciò ci proponiamo di studiare l'impiego di un liquido come massa sismometrica.

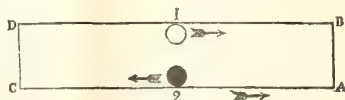



Fig. 2.

Per metterci in condizioni particolarmente semplici, supponiamo che il liquido abbia la forma di una colonna cilindrica, il cui asse sia disposto secondo la direzione in cui avviene il moto. La colonna possa muoversi longitudinalmente entro il tubo che la contiene, ed una pressione antagonista tenda a ricondurla in una determinata posizione di riposo, dalla quale noi contiamo gli spostamenti a; la pressione antagonista cresca inoltre proporzionalmente allo spostamento dalla posizione di riposo.

La colonna liquida in queste condizioni si comporterà come un qualsiasi sistema oscillante sismometrico, valgono quindi per essa le condizioni che noi abbiamo stabilito colla Nota precedente, per la registrazione dell'accelerazione sismica.

Fig. 3.

Nel caso che si voglia determinare una componente orizzontale, l'asse della colonna liquida deve trovarsi in un piano orizzontale, e si può ottenere la pressione antagonista in modo semplice, contenendo cioè la massa in un tubo ad U (fig. 3) nel quale però i due rami verticali, ne vedremo ora la ragione, devono essere di sezione molto più piccola di quella della colonna orizzontale.

Spostando di a il liquido dalla sua posizione di riposo nella colonna principale, il menisco di ogni ramo verticale sottile si sposterà di $y = na$, se n indica il rapporto fra le sezioni dei due tubi; si produrrà quindi una pressione antagonista eguale a $2na\sigma g$. Per lo spostamento unitario questa

pressione ha il valore $2n\sigma g$; quindi la corrispondente accelerazione antagonista, potendo considerarsi la massa per unità di sezione uguale ad $L\sigma$, dove L indica la lunghezza della colonna orizzontale, sarà data da $2n\sigma g/L\sigma$.

Al sistema, trascurando la massa nei due rami sottili, è quindi applicabile la solita equazione del moto:

$$a'' + 2\alpha a' + \beta^2 a = \Omega$$

che nel nostro caso prende la forma:

$$a'' + 2\alpha a' + \frac{2ng}{L} a = \Omega. \tag{1}$$

2α rappresenta come al solito l'accelerazione della forza di smorzamento, ed Ω l'accelerazione sismica $-x''$.

Il periodo proprio del sistema non smorzato sappiamo essere $2\pi/\beta$, nel nostro caso abbiamo dunque:

$$T = 2\pi \sqrt{\frac{L}{2ng}}. \tag{2}$$

Lo spostamento della colonna per l'unità di accelerazione è:

$$K_x = \frac{1}{\beta^2} = \frac{L}{2ng},$$

quindi lo spostamento dei menischi nei rami verticali, risulta:

$$K_y = \frac{L}{2g} \tag{3}$$

e noi assumeremo questo come sensibilità del sistema.

Osserviamo dunque che:

la sensibilità ed il periodo proprio del sistema sono indipendenti dalla densità del liquido,

la sensibilità è proporzionale alla lunghezza della colonna liquida.

Noi abbiamo stabilito in generale che, perchè il moto della massa, e quindi della penna scrivente nei sismografi, rappresenti il più fedelmente possibile l'andamento dell'accelerazione sismica, il periodo proprio del sistema oscillante non smorzato sia il più piccolo possibile. Ora, nel caso di una colonna liquida, per la (2), si potrebbe far piccolo il periodo di oscillazione col ridurre la lunghezza L. Coll'impicciolire L però, noi verremmo a diminuire la sensibilità; e siccome il periodo dipende anche da n, è chiaro che noi *aumentando il rapporto delle sezioni possiamo impicciolire il periodo senza diminuire la sensibilità,* che perciò può essere stabilita opportunamente.

Per la componente verticale noi dobbiamo disporre verticalmente anche la colonna AB. Si possono raggiungere approssimativamente le stesse condizioni di funzionamento precedentemente esaminate, dando al recipiente la forma della fig. 4. La colonna viene sostenuta dalla pressione di un gas racchiuso in un bulbo C, il cui volume si fa tanto grande da poter trascurare le variazioni di pressione del gas che esso contiene, quando il menisco si sposta lungo il cannello capillare D. La lunghezza della colonna liquida utile ci è data dalla distanza verticale fra i due menischi i quali, per la forma del tubo, si trovano sulla stessa verticale affinchè l'apparecchio sia insensibile alle componenti orizzontali dell'accelerazione.

Fig. 4.

Nella precedente Nota abbiamo anche indicato esser preferibile di usare lo smorzamento critico, cioè di fare $\alpha = \beta$. Nel nostro caso, stabilito il valore opportuno di β, noi possiamo ottenere che lo smorzamento sia quello corrispondente anche senza variare n ed L; per esempio scegliendo il tubo sottile di diametro opportuno, od anche variando la lunghezza della colonna liquida ne rami sottili.

L'accelerazione della pressione smorzatrice, cioè 2α, si può calcolare nel modo seguente. Dalla legge di Poiseuille sul flusso dei liquidi nei tubi cilindrici, si ricava:

$$p_0 - p = \varrho \frac{8l\mathrm{V}}{\pi r^4}, \tag{4}$$

dove $p_0 - p$ è la differenza di pressione fra gli estremi di un tubo lungo l e di raggio r, alla quale corrisponde il flusso di un volume V di liquido al secondo, ϱ è il coefficiente d'attrito del liquido.

Nel nostro caso trascuriamo l'attrito nel tubo grosso e le azioni terminali dei menischi, e quindi indichiamo con l la lunghezza complessiva della colonna liquida nei due tratti capillari; in questi la velocità di spostamento in un dato istante è $n\frac{da}{dt}$, e il volume di liquido che fluirebbe in un secondo se essa si mantenesse costante è quindi $\mathrm{V} = sn\frac{da}{dt}$, indicando con s la sezione dei cannelli. Sostituito questo valore nella (4) si ottiene:

$$p_0 - p = \varrho \frac{8lns}{\pi r^4}\frac{da}{dt}$$

per la pressione che serve a vincere l'attrito e che risulta proporzionale alla

velocità, come abbiamo supposto implicitamente. L'accelerazione per $\frac{da}{dt}=1$, cioè 2α, è quindi:

$$2\alpha = \frac{8lns}{L\sigma\pi r^4}$$

da cui:

$$\alpha = \varrho \frac{4n}{L\sigma} \frac{l}{r^2} .$$

È evidente che il calcolo potrà darci soltanto approssimativamente il valore del coefficiente α: esso però può venire determinato sperimentalmente col seguente metodo.

Supponiamo di collocare l'apparecchio su una piattaforma mobile, che noi assoggettiamo ad un moto oscillatorio di ampiezza B e di periodo θ nella direzione della colonna liquida principale.

In questo moto, lo spostamento è:

$$x = B \operatorname{sen} 2\pi \left(\frac{t}{\theta} - \varphi\right),$$

e l'accelerazione:

$$x'' = - B \frac{4\pi^2}{\theta^2} \operatorname{sen} 2\pi \left(\frac{t}{\theta} - \varphi\right);$$

che indicata con

$$\Omega = \Omega_0 \operatorname{sen} 2\pi \left(\frac{t}{\theta} - \varphi\right),$$

e sostituita nella (1) dà l'equazione del moto della colonna liquida in questo caso:

$$a'' + 2\alpha a' + \beta^2 a = \Omega_0 \operatorname{sen} 2\pi \left(\frac{t}{\theta} - \varphi\right). \tag{5}$$

Quindi si potrà ritenere che:

$$a = A \operatorname{sen} 2\pi \left(\frac{t}{\theta} - \psi\right)$$

rappresenti il moto del liquido nella colonna principale, che si stabilisce dopo un tempo sufficientemente lungo, perchè risulti trascurabile la prima parte dell' integrale, la funzione complementare, la quale rappresenta il moto proprio smorzato del sistema.

Noi possiamo ricavare la relazione tra A ed Ω_0, come pure la differenza di fase $\psi - \varphi$ mediante gli stessi procedimenti usati per i circuiti elettrici con correnti alternate sinusoidali. Per esempio, applicando la rap-

presentazione polare, le tre grandezze sinusoidali contenute nel primo membro della (5):

$$\beta^2 a = \beta^2 A \operatorname{sen} 2\pi \left(\frac{t}{\theta} - \psi\right)$$

$$2\alpha a' = 2\alpha A \frac{2\pi}{\theta} \operatorname{sen} 2\pi \left(\frac{t}{\theta} - \psi + \frac{\pi}{2}\right)$$

$$a'' = A \frac{4\pi^2}{\theta^2} \operatorname{sen} 2\pi \left(\frac{t}{\theta} - \psi + \pi\right)$$

risultano rappresentate come nella fig. 5.

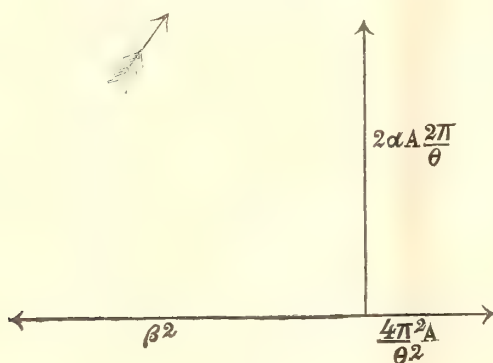
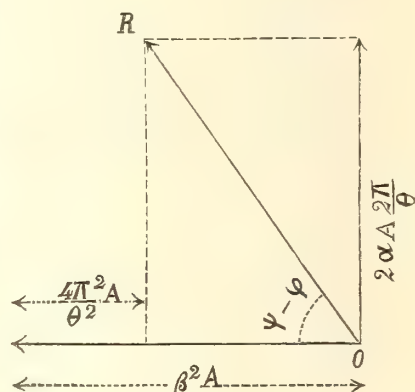



Fig. 5. Fig. 6.

La loro somma, per la (5), dà la grandezza sinusoidale

$$\Omega = \Omega_0 \operatorname{sen} 2\pi \left(\frac{t}{\theta} - \varphi\right).$$

Componendo quindi questi tre vettori (fig. 6), otteniamo il vettore OR la cui grandezza è uguale ad Ω_0. E quindi dev'essere:

$$\Omega_0^2 = \left[\frac{4\pi^2}{\theta^2} 4\alpha^2 + \left(\beta^2 - \frac{4\pi^2}{\theta^2}\right)^2\right] A^2 .$$

Dalla quale relazione si può trarre l'espressione di α in funzione di quantità note.

Daremo prossimamente un saggio sulla pratica applicazione dei principî finora esposti.

Fisica. — *Sul comportamento delle ordinarie cellule a Selenio rispetto alla corrente alternata.* Nota di A. Pochettino, presentata dal Socio P. Blaserna.

In altro lavoro (1) il sig. G. C. Trabacchi ed io riferimmo che una cellula a selenio, inserita in un circuito a corrente alternata, sembra produrre uno spostamento di fase sensibile. In quello stesso lavoro e in un altro posteriore (2) rilevai il comportamento normale del Se rispetto alla legge di Ohm e richiamai l'attenzione sulle correnti secondarie nei preparati a Se, correnti che hanno tante analogie con quelle di polarizzazione delle cellule elettrolitiche ordinarie. In successivi esperimenti potei accertare che molte cellule al Se, inserite nel circuito di una corrente alternata, si comportavano, sebbene in misura appena sensibile, analogamente ai raddrizzatori elettrolitici. Ho cercato allora di vedere come, per la presenza in circuito della cellula a selenio, venisse modificata la forma della corrente alternante. Nelle ricerche preliminari mi servii di un ondografo Hospitalier; causa la grande resistenza delle cellule al Se, sostituii al galvanometro dell'apparecchio un Deprez-D'Arsonval (sensibilità $= 10^{-8}$ ampère) e mi contentai di leggere gli estremi delle deviazioni; così venivo a conoscere solo le ordinate massime positiva e negativa della curva della corrente alternata. Potei subito farmi certo che la presenza della cellula a Se produce una differenza nelle due ordinate massime, differenza variabile da cellula a cellula, e per una stessa cellula variabile colla temperatura, coll'illuminazione, col voltaggio della corrente alternata applicata e colla resistenza attuale della cellula stessa.

L'ondografo Hospitalier non conviene molto per queste ricerche, perchè in esso il circuito della corrente alternata viene chiuso non permanentemente, ma per una serie di tempuscoli brevissimi, il che può produrre perturbazioni quando nel circuito stesso sono inserite delle cellule al Se, la resistenza delle quali è sensibile a variazioni brusche della differenza di potenziale applicata e che presentano delle correnti secondarie talvolta notevoli. Il sig. G. C. Trabacchi ideava intanto un dispositivo per rilevare la forma delle correnti alternate (3) fondato sul seguente principio: nelle bobine fisse di un elettrodinamometro passa la corrente altrenata di cui si vuol rilevare la forma; nella bobina mobile viene invece lanciata periodicamente una corrente continua mediante un interruttore a spazzola calettato sull'albero di un motore sin-

(1) N. Cimento (5), 13, pag. 29 1907.
(2) N. Cimento (5), 16, Nov.-Dic., 1908.
(3) Elettricista, 7, n. 3, 1909.

crono colla corrente. Spostando analogamente la spazzola dell'interruttore possiamo lanciare nella bobina mobile dell'elettrodinamometro la corrente continua sempre nel momento in cui la intensità istantanea della corrente alternata ha un dato valore corrispondente alla posizione della spazzola del contatto; avremo allora all'elettrodinamometro una deviazione permanente proporzionale al valore che l'intensità istantanea della corrente da studiare assume periodicamente in quel certo istante del periodo. Questo dispositivo ha una sensibilità sufficiente anche quando, pur non potendo operare con una differenza di potenziale alternata molto elevata per non provocare i noti salti di resistenza nei preparati a Se, si debba operare con resistenze rilevanti, e non richiede l'interruzione, durante l'esperienza, del circuito da studiare: anzi consente di sorvegliare con continuità il comportamento del circuito.

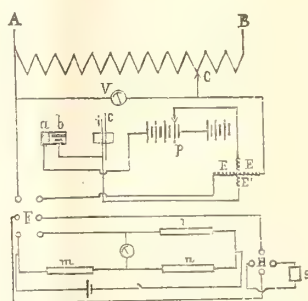



Fig. 1.

La disposizione sperimentale adottata è rappresentata nel grafico qui annesso: A e B sono i morsetti di arrivo della corrente alternata di città (Roma) a 100 Volta, fra A e B è inserita una resistenza in modo che fra A e il contatto mobile C si possono avere tutte le differenze di potenziale fra 1 e 100 Volta per alimentare il circuito che comprende le bobine fisse E E dell'elettrodinamometro e la cellula a Se, S; V è un voltmetro; *a b* è il contatto a tamburo, calettato sull'albero di un motore sincrono Siemens a otto poli; *i c* rappresenta un cerchio graduato di riferimento per individuare il momento del periodo della corrente alternata nel quale viene chiuso il circuito a corrente continua che comprende la bobina fissa E′ dell'elettrodinamometro e una pila *p* di un numero di elementi Warren de la Rue, variabile a piacere; le resistenze *l*, *m*, *n* formano un ponte di Wheatstone, nel quale, col commutatore F, può essere inserita la cellula S per determinarne, quando occorra, la resistenza; H infine è un commutatore che permette di invertire l'inserzione nel circuito degli elettrodi della cellula S.

Un'esperienza si conduceva così: si cercava, spostando il contatto *a*, *b* la posizione della spazzola cui corrispondeva il passaggio per il valore zero dell'intensità istantanea della corrente alternata e si spostava il quadrante *c*

di riferimento in modo che l'indice i segnasse zero; poi si spostava la spazzola b in modo che l'indice i, con essa solidale, percorresse tutto un quadrante per es. di 10° in 10°; ad ogni posizione della spazzola si leggeva la deviazione sull'elettrodinamometro.

Il dispositivo venne prima provato inserendo in H una resistenza ordinaria; si ottenne una serie di deviazioni che riportate graficamente diedero una curva sinusoidale: inserendo invece un raddrizzatore elettrolitico, si ebbe una curva che coincide con quelle ottenute dal Revessi [1] nel suo studio sui raddrizzatori elettrolitici e colle curve che potei ottenere in questo caso coll'ondografo Hospitalier. Sperimentata l'attendibilità dei risultati così ottenuti, passai a studiare le cellule a Se; sebbene i risultati finora ottenuti, pure sperimentando su un gran numero di cellule, non presentino regolarità

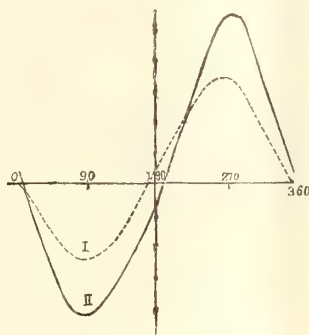



Fig. 2.

fisse che permettano di trarre conclusioni definitive, credo opportuno riferirne qui almeno i principali. I preparati, di cui si tratta nelle presenti ricerche, sono in parte costruiti da me, in parte acquistati dai costruttori. A questi ultimi preparati appartengono: una cellula del Müller-Uri (la stessa usata nelle precedenti ricerche); due costruite dal Kohl (una di esse costruita da tre anni); e infine una cilindrica a vuoto del tipo Ruhmer. Ai primi appartengono: undici cellule già da me usate nelle precedenti ricerche; una cellula su porcellana (V) a due elettrodi di rame lineari distanti 3 cm., chiusa in un tubo a vuoto; due (F′ e F″) ad elettrodi di ferro; una ($\mathcal{A}$) ad elettrodi di alluminio (anche queste quattro cellule furono costruite in occasione di precedenti lavori, e contano due anni di esistenza); tre cellule infine furono munite di elettrodi di sostanze diverse e cioè rispettivamente di Fe-Al, Pb — Al; Pt — Al.

Quasi tutte queste cellule, inserite nel circuito della corrente alternata, alterano la forma di questa facendo diminuire l'area di una mezza onda rispetto all'altra. Ecco due esempî delle curve ottenute, che qui ricopio in

[1] Atti Associaz. Elettrotecnica Italiana, 1903.

scala arbitraria, riportando sulla ordinata le deviazioni dell'elettrodinamometro: la curva I si riferisce a una esperienza sulla cellula Kohl, di costruzione recente; la II ad un'esperienza sulla cellula Müller-Uri. Il secondo diagramma corrisponde al caso di una cellula ad elettrodi di rame molto vecchia e presentante qualche screpolatura nello strato di Se.

Come criterio per la capacità a raddrizzare la corrente alternata, adottai il rapporto R fra la differenza delle aree dei due mezzi archi di sinusoide e la maggiore di esse.

Ecco alcuni esempii del valore di R esperimentando nelle identiche condizioni di temperatura, collo stesso voltaggio applicato, sempre tenendo il Se al buio; i numeri riferentisi alle cellule vecchie, si riferiscono ad espe-

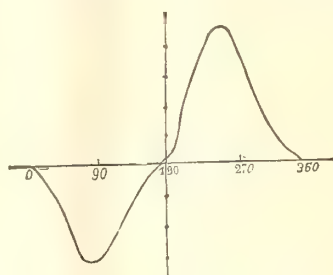



Fig. 3

rienze compiute quando esse si trovavano nelle condizioni di massima resistenza; per ogni cellula vennero fatte almeno dieci esperienze:

Cellula *Kohl* di costruzione antica: R = da 0,20 a 0,30;
" " " recente: R = da 0,19 a 0,20;
" *Ruhmer*: R = 0,21;
" *Müller-Uri*: R = da 0,17 a 0,26;
" V: R = da 0,19 a 0,26;
" δ: R = da 0,06 a 0,11;
" F″: R = da 0,7 a 0,12.

Le cellule di costruzione più antica presentano una variabilità maggiore nel valore di R. Questa capacità a raddrizzare la corrente alternante non è affatto polare, cioè non sembra dipendere da dissimmetria degli elettrodi perchè, invertendo l'inserzione di questi nel circuito, il raddrizzamento della corrente avviene nello stesso senso di prima e questo senso è affatto casuale. In alcune cellule il rapporto R è lo stesso anche in valore assoluto. Per es. nella cellula Müller-Uri ($r = 45000$ Ohm) e con una corrente alternata a 27 V., si ebbero i seguenti valori per R: 0,19; 0,17; 0,17; 0,24, avendo ogni volta invertita l'inserzione degli elettrodi. Nelle cellule recenti colla inversione degli elettrodi si ha prima una diminuzione di R, ma dopo un

certo numero di esperienze si finisce per giungere alla quasi eguaglianza di comportamento nei due sensi; rarissime volte avvertii un rovesciamento nella corrente raddrizzata coll'invertire l'inserzione degli elettrodi e quasi sempre ciò si è verificato in cellule deteriorate in cui lo stato di Se presenta delle screpolature.

Nelle cellule ad elettrodi disuguali i risultati furono:

$$\mathrm{Al}-\mathrm{Fe}:\mathrm{R}=0{,}17\ ;\ \mathrm{Al}-\mathrm{Pt}:\mathrm{R}=0{,}16\ ;\ \mathrm{Al}-\mathrm{Pt};\mathrm{R}=0{,}15$$

e la corrente continua qui si diresse sempre verso l'alluminio nell'interno della cellula.

Al crescere del voltaggio applicato R in generale diminuisce. Ecco alcuni esempî:

CELLULA	RESISTENZA	VOLTAGGIO ALTERNANTE APPLICATO					
		3	10	27	40	54	85
Müller Uri . . .	45.000	0,17	—	0,01	—	—	—
XIV.	89.500	—	—	0,27	0,23	0,17	—
V	700.000	—	—	—	—	0,19	0,26
A	790.000	0,54	0,54	0,50	—	0,41	0,36
N. 10.	32.000	—	0,40	—	—	0,25	0,10

Esaminando i risultati ottenuti con uno stesso voltaggio applicato, con una stessa cellula a varî stadî di resistenza, si nota come ad una resistenza maggiore corrisponda in generale un valore maggiore di R. Ecco i risultati di alcune esperienze eseguite con un voltaggio di 20 V.:

CELLULA	RESISTENZA	R	*Note*
N. 5	40	0,03	
"	30.000	0,22	Dopo un trattamento con 50 Volta alternanti [1]
"	100.000	0,37	" " 100 "
Müller-Uri . . .	45.000	0,10	
" . . .	85.000	0,27	" " 100 "
β	30	0,12	
"	9.000	0,40	" " 100 "
F″	1.200	0,01	
"	4.850	0,12	" " 50 "
A	200.000	0,38	
"	790.000	0,56	Dopo una scarica di una macchina elettrostatica [1]

[1] Vedi *N. Cimento*, 1907, loco citato.

Non solo R cresce al crescere della resistenza, ma a tutte le cause esterne che provocano una diminuzione di resistenza, corrisponde in generale una diminuzione di R. Ecco due esempî sull'influenza della temperatura:

CELLULA	Resistenza	Voltaggio applicato	Temperatura	R
Kohl (costruzione recente) . . .	20.000	10	14°	0,19
" " . . .	15.500	10	39°	0,16
A.	200.000	54	28°	0,35
"	137.000	54	90°	0,14

Un fatto del tutto analogo si osserva per l'esposizione alla luce:

CELLULA	Al buio		Alla luce	
	Resistenza	R	Resistenza	R
Kohl (costruzione recente) . .	20.000	0,19	4.850	0,08
" . .	19.800	0,18	4.750	0,10
Ruhmer	11.000	0,21	6.400	0,20
6.	120.000	0,29	25.500	0,22
IX	45.000	0,15	15.000	0,09
Kohl (costruzione antica) . .	20.000	0,31	7.000	0,21
Müller Uri	67.400	0,25	35.000	0,19

Come si vede, tranne nel caso della cellula Ruhmer il valore di R è sempre più basso quando, causa la luce, la resistenza della cellula è più bassa.

Questi fenomeni ricordano, pur differendone molto, quelli osservati da L. W. Austin nei rettificatori di corrente alternata a contatti imperfetti fra conduttori eterogenei ([1]). Egli ha studiato i contatti Te — Al ; C — acciaio; Si — acciaio; nei due ultimi casi la rettificazione avviene dal metallo buon conduttore a quello cattivo conduttore; invece nel primo caso in direzione opposta, eccetto che a voltaggi molto bassi.

Il fatto che l'intensità della corrente diretta ottenuta è proporzionale al quadrato dell'intensità della corrente alternante applicata, sembrerebbe suggerire come probabile causa di questo fenomeno uno sviluppo di calore Joule nel contatto imperfetto e una corrispondente produzione di una forza termoelettromotrice, tanto più che se le superfici di contatto dei due metalli sono grandi e forte è la pressione che le mantiene in contatto, la capacità a rettificare la corrente alternata sparisce. A questa spiegazione molto ovvia si oppongono però dei fatti che ne impediscono l'accettazione almeno per la parte più importante del fenomeno: fatta eccezione del caso del contatto

([1]) Bull. Bur. of. Standards, pag. 133, agosto 1908.

Te—Al a voltaggi elevati, la corrente continua che si ottiene è contraria alla corrente termoelettrica che si svilupperebbe per riscaldamento al contatto; poi i valori dell'intensità della corrente rettificata anche nel caso del contatto tellurio-alluminio a voltaggi alti sono tali da escludere senz'altro la possibilità di una spiegazione basata su semplici fenomeni termoelettrici. Nel caso poi delle cellule ordinarie a Se, nelle quali la differenza fra le due zone di contatto: Se-metallo e metallo-Se non possono essere così marcate come nei rettificatori su ricordati, in cui si cerca appositamente che uno solo dei contatti sia ad alta resistenza, il cercare la spiegazione in un effetto termoelettrico dipendente da una differenza di effetto Joule nei due contatti appare ancora meno accettabile, perchè in generale l'intensità della corrente raddrizzata è troppo forte, data la resistenza interna delle cellule stesse poi perchè, invertendo l'inserzione degli elettrodi della cellula nel circuito, il senso della corrente raddrizzata spesso non cambia; finalmente poi perchè l'effetto raddrizzatore non è molto più grande nei preparati ad elettrodi disuguali, anzi è inferiore a quello di molti preparati ad elettrodi eguali e invece dipende dalla resistenza della cellula, crescendo al crescere di questa. Da queste e dalle mie presenti ricerche si rileva sempre che il comportamento anomalo del Selenio, pel quale questo si differenzia sostanzialmente da tutti gli altri conduttori, è tanto più marcato quanto più alta è la resistenza del preparato studiato: i preparati di Se che si trovano in uno stadio di alta resistenza, sia questa dovuta alla preparazione speciale o alle condizioni termiche in cui si trovano, oppure infine sia prodotta artificialmente con i trattamenti con correnti alternanti descritti nelle Note precedenti, hanno una maggiore deviazione dalla legge di Ohm, sono capaci di fornire, a parità di altre condizioni, una più grande corrente secondaria e infine posseggono una più rilevante attitudine a raddrizzare la corrente alternata.

Matematica. — *Sopra una formola generale nel Calcolo delle estensioni.* Nota di A. Del Re, presentata dal Socio V. Volterra.

In una estensione semplice di Grassmann dell'ordine ν, siano scelti un gruppo di elementi indipendenti $e_1, e_2, \ldots, e_\nu$, una estensione semplice subordinata M dell'ordine $\nu - \sigma$, ed un altro gruppo di elementi, indipendenti o non, $x_1, x_2, \ldots, x_\rho$, coi quali si compongano i prodotti

$$(1)\qquad \begin{cases} x'_1 = x_1 e_1 e_2 \ldots e_\sigma . \mathrm{M} \\ x'_2 = x_2 e_1 e_2 \ldots e_\sigma . \mathrm{M} \\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot \\ x'_\rho = x_\rho e_1 e_2 \ldots e_\sigma . \mathrm{M}\,; \end{cases}$$

si tratta di provare che

$$(2)\qquad x'_1 x'_2 \ldots x'_\rho = (e_1 e_2 \ldots e_\sigma \mathrm{M})^{\rho-1}\, x_1 x_2 \ldots x_\rho\, e_1 e_2 \ldots e_\sigma \,.\, \mathrm{M}\,.$$

Per $\sigma = 1$ la formula venne data dal sig. Whitehead nel suo libro: *Universal Algebra*, pag. 224; e, per $\sigma > 1$, non solo la formula, per quanto a me consta, non venne enunciata, ma non mi fu possibile, nell' intento di provarla con la debita evidenza, seguire il modo di ragionamento tenuto da questo geometra. Mi fu necessario seguire un modo di dimostrazione diretto ([1]) che abbraccia, così, pure il caso di $\sigma = 1$.

Data la importanza della formula, anche nella sua semplice interpretazione geometrica di proiezione da uno spazio lineare a $\sigma - 1$ dimensioni, in uno spazio lineare a $\nu - 1$ dimensioni, sopra uno spazio di dimensioni $\nu - \sigma - 1$, mi è parsa sufficientemente giustificata la pubblicazione di questa Nota.

1. In virtù del teorema *ampliato* del medio fattore, le (1) possono essere scritte come segue:

$$(3)\quad \left\{\begin{aligned} x'_1 &= \sum_{i_1=1}^{i_1=\sigma} (-1)^{\sigma-i_1}(x_1 e_1 \ldots \bar{e}_{i_1} \ldots e_\sigma \mathrm{M})\, e_{i_1} + \\ &\qquad + (-1)^\sigma (e_1 e_2 \ldots e_\sigma \mathrm{M})\, x_1 = \mathrm{A}_1 + (-1)^\sigma \mathrm{B}_1 \\ x'_2 &= \sum_{i_2=1}^{i_2=\sigma} (-1)^{\sigma-i_2}(x_2 e_1 \ldots \bar{e}_{i_2} \ldots e_\sigma \mathrm{M})\, e_{i_2} + \\ &\qquad + (-1)^\sigma (e_1 e_2 \ldots e_\sigma \mathrm{M})\, x_2 = \mathrm{A}_2 + (-1)^\sigma \mathrm{B}_2 \\ &\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\ x'_\rho &= \sum_{i_\rho=1}^{i_\rho=1} (-1)^{\sigma-i_\rho}(x_\rho e_1 \ldots \bar{e}_{i_\rho} \ldots e_\sigma \mathrm{M})\, e_{i_\rho} + \\ &\qquad + (-1)^\sigma (e_1 e_2 \ldots e_\sigma \mathrm{M})\, x_\rho = \mathrm{A}_\rho + (-1)^\sigma \mathrm{B}_\rho \,, \end{aligned}\right.$$

avendo posto, per brevità

$$(4)\quad \mathrm{A}_k = \sum_{i_k=1}^{i_k=\sigma} (-1)^{\sigma-i_k}(x_k e_1 \ldots \bar{e}_{i_k} \ldots e_\sigma \mathrm{M})\, e_{i_k} \quad , \quad \mathrm{B} = (e_1 e_2 \ldots e_\sigma \mathrm{M})\, x_k$$

$$(k = 1\,,\, 2\,, \ldots,\, \varrho)\,,$$

avendo significato con lo scrivere $\bar{e}_{i_k}$ l'assenza del fattore e_{i_k} nel prodotto $x_k e_1 e_2 \ldots e_\sigma$, ed avendo inteso con i_k rappresentare uno dei numeri da 1 a σ.

([1]) Anche nel caso di $\sigma = 1$, il sig. Whitehead ritiene nuova la formula da lui data. Il modo di ragionamento da lui tenuto consiste, a meno di una variante di forma, sostanzialmente, nel così detto passaggio da ϱ a $\varrho + 1$. Qualche denominazione, o notazione, si è mantenuta in questo scritto conforme a quella adoperata dal Whitehead (così ad es., i prodotti chiusi in parentesi tonde sono costantemente prodotti numerici); qualche altra no.

Moltiplicando membro a membro le (3), ed indicando con $\eta_1 \eta_2 \dots \eta_p$ una combinazione di classe p dei numeri $1, 2, \dots, \varrho$ scritta in guisa che sia $\eta_1 < \eta_2 < \cdots < \eta_p$, abbiamo

$$
\begin{aligned}
& x'_1 x'_2 \dots x'_\varrho = A_1 A_2 \dots A_\varrho + \\
(5) \qquad & + \sum_{\binom{\varrho}{p}} \sum_{p=1}^{p=\varrho-1} (-1)^{p\sigma} A_1 \dots B_{\eta_1} \dots B_{\eta_2} \dots B_{\eta_p} \dots A_\varrho + (-1)^{\varrho\sigma} B_1 B_2 \dots B_\varrho ,
\end{aligned}
$$

dove è da tenersi presente che il prodotto $A_1 \dots B_{\eta_1} \dots B_{\eta_2} \dots B_{\eta_p} \dots A_\varrho$ è formato considerando il prodotto $A_1 A_2 \dots A_\varrho$ e sostituendo al posto dei fattori $A_{\eta_1}, A_{\eta_2}, \dots, A_{\eta_p}$ rispettivamente $B_{\eta_1}, B_{\eta_2}, \dots, B_{\eta_p}$, e dove, per ogni valore di p cui si riferisce il secondo sommatorio, il primo è da intendersi esteso a tutte le combinazioni di classe p di ϱ elementi. Se conveniamo di includere nel tipo $(-1)^{p\sigma} A_1 \dots B_{\eta_1} \dots B_{\eta_2} \dots B_{\eta_p} \dots A_\varrho$ anche il termine $A_1 A_2 \dots A_\varrho$ in corrispondenza del valore $p = 0$ di p, il che è possibile perchè $(-1)^{p\sigma} = (-1)^0 = 1$ nel caso in esame, $\binom{p}{0} = 1$ per nota convenzione, ed il prodotto $A_1 \dots B_{\eta_1} \dots B_{\eta_2} \dots B_{\eta_p} \dots A_\varrho$ non possiede più alcun fattore B, visto che il termine $(-1)^{\varrho\sigma} B_1 B_2 \dots B_p$ scritto nella (5) a titolo di maggior chiarezza, è effettivamente incluso in quel tipo per $p = \varrho$, ne deduciamo che la (5) può essere scritta più comprensivamente nella forma

$$
(6) \qquad x'_1 x'_2 \dots x'_\varrho = \sum_{\binom{\varrho}{p}} \sum_{p=0}^{p=\sigma} (-1)^{\varrho\sigma} A_1 \dots B_{\eta_1} \dots B_{\eta_2} \dots B_{\eta_p} \dots A_\varrho ,
$$

dalla quale si vede chiaramente che i 2^p termini del 2° membro sono associati rispettivamente in gruppi di $\binom{\varrho}{0}, \binom{\varrho}{1}, \dots, \binom{\varrho}{p}, \dots, \binom{\varrho}{\varrho}$ ciascuno.

Scegliamo nel gruppo generico di $\binom{\varrho}{p}$ termini, il generico termine

$$
(7) \qquad A = (-1)^{p\sigma} A_{r_1} \dots B_{\eta_1} \dots B_{\eta_2} \dots B_{\eta_p} \dots A_{r_q} ,
$$

ove $r_1 r_2 \dots r_q$ è la combinazione dei numeri $1, 2, \dots, \varrho$ (di classe $q = \varrho - p$) complementare della $\eta_1 \eta_2 \dots \eta_p$, scritta per modo che sia $r_1 < r_2 < \cdots < r_q$, e notiamo subito che, posto

$$
(8) \qquad \alpha = (e_1 e_2 \dots e_\sigma M) \quad , \quad \eta = \eta_1 + \eta_2 + \cdots + \eta_p ,
$$

per essere α un numero, esso può essere scritto nella forma

$$
(9) \qquad A = (-1)^{p\sigma + p\varrho + \frac{p(p-1)}{2} - \eta} \cdot \alpha^p A_{r_1} A_{r_2} \dots A_{r_q} x_{\eta_1} x_{\eta_2} \dots x_{\eta_p} ,
$$

e di tal termine trasformiamo il fattore

$$\mathrm{A}_{r_1}\mathrm{A}_{r_2}\dots\mathrm{A}_{r_q}=\sum_{i_{r_1}=1}^{i_{r_1}=\sigma}(-1)^{\sigma-i_{r_1}}(x_{r_1}e_1\dots\bar{e}_{i_{r_1}}\dots e_\sigma\mathrm{M})\times$$

$$\times\sum_{i_{r_2}=1}^{i_{r_2}=\sigma}(-1)^{\sigma-i_{r_2}}(x_{r_2}e_1\dots\bar{e}_{i_{r_2}}\dots e_\sigma\mathrm{M}),\dots\sum_{i_{r_q}=1}^{i_{r_q}=\sigma}(-1)^{\sigma-i_{r_q}}(x_{r_q}e_1\dots\bar{e}_{i_{r_q}}\dots e_\sigma\mathrm{M}).$$

Poichè le espressioni

$$(-1)^{\sigma-i_{r_k}}(x_{r_k}e_1\dots\bar{e}_{i_{r_k}}\dots e_\sigma\mathrm{M})\quad(k=1\,,2\,,\dots,q)$$

sono tutte dei numeri, potremo scrivere, ponendo $i_r=i_{r_1}+i_{r_2}+\dots+i_{r_q}$,

$$\mathrm{A}_{r_1}\mathrm{A}_{r_2}\dots\mathrm{A}_{r_q}=\Sigma(-1)^{q\sigma-i_r}\prod_{k=1}^{k=q}(x_{r_k}e_1\dots\bar{e}_{i_{r_k}}\dots e_\sigma\mathrm{M})\,e_{i_{r_k}}\,,\tag{10}$$

dove il Σ è da intendersi esteso a tutti i valori delle $i_{r_1}, i_{r_2}, \dots, i_{r_q}$ da $1=\sigma$ per ciascuno. Si riconosce subito che tutti i termini di una tal somma, i quali provengono per valori uguali di due delle $i_{r_1}, i_{r_2}, \dots, i_{r_q}$ sono nulli, perchè, in tal caso, due almeno dei fattori $e_{i_{r_1}}, e_{i_{r_2}}, \dots, e_{i_{r_q}}$ sono eguali, ed altrettanto dicasi nel caso in cui sia $q>\sigma$, perchè allora, nel prodotto $e_{i_{r_1}}e_{i_{r_2}}\dots e_{i_{r_q}}$ uno almeno dei fattori si trova ripetuto. Perciò la precedente somma si dovrà intendere estesa soltanto ai termini che si hanno per valori distinti delle $i_{r_1}, i_{r_2}, \dots, i_{r_q}$, e per q non superiore a σ; e tali termini sono tanti quante sono le disposizioni, senza ripetizione, della classe q di σ elementi. Aggruppiamo queste disposizioni in modo che quelle di ogni gruppo costituiscano una medesima combinazione della classe q; in ogni gruppo ve ne saranno $q\,!$ e tutti i gruppi saranno in numero di $\binom{\sigma}{q}$. In ogni termine corrispondente ad uno di questi gruppi ordiniamo i fattori del prodotto $e_{i_{r_1}}e_{i_{r_2}}\dots e_{i_{r_q}}$ in modo che $i_{r_1}i_{r_2}\dots i_{r_q}$ costituiscano la permutazione principale che supporremo rappresentata da $s_{r_1}s_{r_2}\dots s_{r_q}$; allora, se h è il numero delle inversioni presentate dalla $i_{r_1}i_{r_2}\dots i_{r_q}$ in confronto della $s_{r_1}s_{r_2}\dots s_{r_q}$, avremo

$$e_{i_{r_1}}e_{i_{r_2}}\dots e_{i_{r_q}}=(-1)^h e_{s_{r_1}}e_{s_{r_2}}\dots e_{s_{r_q}}\,,$$

e tutti i termini corrispondenti al gruppo considerato nel secondo membro della (10) saranno quelli contenuti nella somma

$$\begin{aligned}\mathrm{H}=(-1)^{q\sigma-i_r}.\,\Sigma(-1)^h(x_{r_1}e_1\dots\bar{e}_{i_{r_1}}\dots e_\sigma\mathrm{M})\,(x_{r_2}e_1\dots\bar{e}_{i_{r_2}}\dots e_\sigma\mathrm{M})\dots\\(x_{r_q}e_1\dots\bar{e}_{i_{r_q}}\dots e_\sigma\mathrm{M})\,e_{s_{r_1}}e_{s_{r_2}}\dots e_{s_{r_q}}\,,\end{aligned}\tag{11}$$

ove h ha il significato indicato e varia da termine a termine.

Se provvisoriamente poniamo

$$\Delta = \begin{vmatrix} (x_{r_1} e_1 \dots \bar{e}_{sr_1} \dots e_\sigma \mathrm{M}) & (x_{r_1} e_1 \dots \bar{e}_{sr_2} \dots e_\sigma \mathrm{M}) \dots & (x_{r_1} e_1 \dots \bar{e}_{sr_q} \dots e_\sigma \mathrm{M}) \\ (x_{r_2} e_1 \dots \bar{e}_{sr_1} \dots e_\sigma \mathrm{M}) & (x_{r_2} e_1 \dots \bar{e}_{sr_2} \dots e_\sigma \mathrm{M}) \dots & (x_{r_2} e_1 \dots \bar{e}_{sr_q} \dots e_\sigma \mathrm{M}) \\ \dots & \dots & \dots \\ (x_{r_q} e_1 \dots \bar{e}_{sr_1} \dots e_\sigma \mathrm{M}) & (x_{r_q} e_1 \dots \bar{e}_{sr_2} \dots e_\sigma \mathrm{M}) \dots & (x_{r_q} e_1 \dots \bar{e}_{sr_q} \dots e_\sigma \mathrm{M}) \end{vmatrix},$$

avremo, evidentemente,

$$\Sigma(-1)^h (x_{r_1} e_1 \dots \bar{e}_{ir_1} \dots e_\sigma \mathrm{M}) (x_{r_2} e_1 \dots \bar{e}_{ir_2} \dots e_\sigma \mathrm{M}) \dots (x_{r_q} e_1 \dots \bar{e}_{ir_q} \dots e_\sigma \mathrm{M}) = \Delta,$$

epperò

$$\mathrm{H} = (-1)^{q\sigma - i_r} . \Delta . \tag{12}$$

Ora, per un noto teorema, fondamentale del calcolo delle estensioni, si ha pure

$$\Delta = x_{r_1} x_{r_2} \dots x_{r_q} . [e_1 \dots \bar{e}_{sr_1} \dots e_\sigma \mathrm{M}] [e_1 \dots \bar{e}_{sr_2} \dots e_\sigma \mathrm{M}] \dots [e_s \dots \bar{e}_{sr_q} \dots e_\sigma \mathrm{M}], \tag{13}$$

e pel teorema *semplice* del medio fattore, successivamente

$$[e_1 \dots \bar{e}_{sr_1} \dots e_\sigma \mathrm{M}] [e_1 \dots \bar{e}_{sr_2} \dots e_\sigma \mathrm{M}) =$$
$$= (-1)^{sr_2 - 2} . (e_{sr_2} e_1 \dots \bar{e}_{sr_2} \dots e_\sigma \mathrm{M}) e_1 \dots \bar{e}_{sr_1} \dots \bar{e}_{sr_2} \dots e_\sigma \mathrm{M}$$
$$= (-1)^{2sr_2 - 3} \alpha e_1 \dots \bar{e}_{sr_1} \dots \bar{e}_{sr_2} \dots e_\sigma \mathrm{M}$$

$$[e_1 \dots \bar{e}_{sr_1} \dots \bar{e}_{sr_2} \dots e_\sigma \mathrm{M}] [e_1 \dots \bar{e}_{sr_3} \dots e_\sigma \mathrm{M}] =$$
$$= (-1)^{sr_3 - 3} . (e_{sr_3} e_1 \dots \bar{e}_{sr_3} \dots e_\sigma \mathrm{M}) e_1 \dots \bar{e}_{sr_1} \dots \bar{e}_{sr_2} \dots \bar{e}_{sr_3} \dots e_\sigma \mathrm{M}$$
$$= (-1)^{2sr_3 - 4} \alpha e_1 \dots \bar{e}_{r_1} \dots \bar{e}_{r_2} \dots \bar{e}_{r_3} \dots e_\sigma \mathrm{M}$$

. . . .

$$[e_1 \dots \bar{e}_{sr_1} \dots \bar{e}_{sr_2} \dots \bar{e}_{sr_{q-1}} \dots e_\sigma \mathrm{M}] [e_1 \dots \bar{e}_{sr_q} \dots e_\sigma \mathrm{M}] =$$
$$= (-1)^{sr_q - q} (e_{sr_q} e_1 \dots \bar{e}_{sr_q} \dots e_\sigma \mathrm{M}) e_1 \dots \bar{e}_{sr_1} \dots \bar{e}_{sr_2} \dots \bar{e}_{sr_q} \dots e_\sigma \mathrm{M}$$
$$= (-1)^{2sr_q - (q+1)} \alpha e_1 \dots \bar{e}_{sr_1} \dots \bar{e}_{sr_2} \dots \bar{e}_{sr_q} \dots e_\sigma \mathrm{M};$$

quindi, in fine, tenuto conto che $(-1)^{-3-4-\dots-(q+1)} = (-1)^{\frac{q(q-1)}{2}}$:

$$\Delta = (-1)^{\frac{q(q-1)}{2}} \cdot \alpha^{q-1} x_{r_1} x_{r_2} \dots x_{r_q} e_1 \dots \bar{e}_{sr_1} \dots \bar{e}_{sr_2} \dots \bar{e}_{sr_q} \dots e_\sigma \mathrm{M}, \tag{14}$$

e, per le (12), (10)

$$\mathrm{H} = (-1)^{q\sigma - i_r + \frac{q(q-1)}{2}} \cdot \alpha^{q-1} (x_{r_1} x_{r_2} \dots x_{r_q} e_1 \dots \bar{e}_{sr_1} \dots \bar{e}_{sr_2} \dots \bar{e}_{sr_q} \dots e_\sigma \mathrm{M}) e_{sr_1} e_{sr_2} \dots e_{sr_q}$$

$$\mathrm{A}_{r_1} \mathrm{A}_{r_2} \dots \mathrm{A}_{r_q} = (-1)^{q\sigma - i_r + \frac{q(q-1)}{2}} \alpha^{q-1} \cdot$$
$$\cdot \Sigma (x_{r_1} x_{r_2} \dots x_{r_q} e_1 \dots \bar{e}_{sr_1} \dots \bar{e}_{sr_2} \dots \bar{e}_{sr_q} \dots e_\sigma \mathrm{M}) e_{sr_1} \dots e_{sr_2} \dots e_{sr_q},$$

il Σ dovendo essere esteso, come si è detto, a tutte le combinazioni distinte della classe q dei numeri da 1 a σ.

Se ne deduce, osservando la (9) e ricordando che $p+q=\varrho$, per A la espressione seguente

$$(15)\quad \begin{aligned} A &= (-1)^{p\sigma+p\varrho+q\sigma-i_r-\eta+\frac{p(p-1)}{2}+\frac{q(q-1)}{2}} \times \\ &\times \alpha^{\varrho-1}\Sigma(x_{r_1} x_{r_2} \dots x_{r_q} e_1 \dots \bar{e}_{s_{r_1}} \dots \bar{e}_{s_{r_2}} \dots \bar{e}_{s_{r_q}} \dots e_\sigma \mathrm{M})\, e_{s_{r_1}} e_{s_{r_2}} \dots e_{s_{r_q}} x_{\eta_1} x_{\eta_2} \dots x_{\eta_p} \\ &= (-1)^{p\sigma+p\varrho+q\sigma+pq-i_2-\eta\varrho+\frac{p(p-1)}{2}+\frac{q(q-1)}{2}} \times \\ &\times \alpha^{\varrho-1}\Sigma(x_{r_1} x_{r_2} \dots x_{r_q} e_1 \dots \bar{e}_{s_{r_1}} \dots \bar{e}_{s2_r} \dots \bar{e}_{s_{r_q}} \dots e_\sigma \mathrm{M})\, x_{\eta_1} x_{\eta_2} \dots x_{\eta_p} e_{s_{r_1}} e_{s_{r_2}} \dots e_{s_{r_q}}, \end{aligned}$$

il simbolo Σ avendo qui lo stesso significato or ora ricordato.

2. Formiamo ora il prodotto

$$(16)\qquad x_1\, x_2 \dots x_\varrho\, e_1\, e_2 \dots e_\sigma \,.\, \mathrm{M}\,,$$

e trasformiamolo in una somma con la regola ampliata del medio fattore; avremo, supponendo essere $r_1\, r_2 \dots r_q\ \eta_1\, \eta_2 \dots \eta_p$ una combinazione di classe $p+q=\varrho$ dei $\varrho+\sigma$ elementi $1, 2, \dots, \varrho$, $1, 2, \dots, \sigma$ (le r essendo prese fra gli $1\, 2 \dots \varrho$ e le η fra gli $1\, 2 \dots \sigma$ e scritte per modo da essere $r_1 < r_2 < \dots < r_q$, $\eta_1 < \eta_2 < \dots < \eta_p$) che un termine di tal somma, per essere

$$\begin{gathered} x_1\, x_2 \dots x_\varrho\, e_1\, e_2 \dots e_\sigma = \\ = (-1)^\mu x_{r_1} x_{r_2} \dots x_{r_q} e_1 \dots \bar{e}_{i_{r_1}} \dots \bar{e}_{i_{r_2}} \dots \bar{e}_{i_{r_q}} \dots e_\sigma x_{\eta_1} x_{\eta_2} \dots x_{\eta_p} e_{i_{r_1}} e_{i_{r_2}} \dots e_{i_{r_q}} \\ \mu = (\varrho+\sigma)-\eta_1+(\varrho+\sigma)-\eta_2+1+(\varrho+\sigma)-\eta_3+2+\cdots \\ \cdots+(\varrho+\sigma)-\eta_\varrho+p-1+ \\ +(p+\sigma)-i_{r_1}+(p+\sigma)-i_{r_2}+1+(p+\sigma)-i_{r_3}+2+\cdots \\ \cdots+(p+\sigma)-i_{r_q}+q-1 \\ = p(\varrho+\sigma)+q(p+\sigma)-i_r-\eta+\frac{p(p-1)}{2}+\frac{q(q-1)}{2}, \end{gathered}$$

è

$$(-1)^\mu (x_{r_1} x_{r_2} \dots x_{r_q} e_1 \dots \bar{e}_{i_{r_1}} \dots \bar{e}_{i_{r_2}} \dots \bar{e}_{i_{r_q}} \dots e_\sigma \mathrm{M})\, x_{\eta_1} x_{\eta_2} \dots x_{\eta_p} e_{i_{r_1}} e_{i_{r_2}} \dots e_{i_{r_q}};$$

sicchè sarà, per (8),

$$(17)\quad (-1)^\mu \alpha^{\varrho-1}(x_{r_1} x_{r_2} \dots x_{r_q} e_1 \dots \bar{e}_{i_{r_1}} \dots \bar{e}_{i_{r_2}} \dots \bar{e}_{i_{r_q}} \dots e_\sigma \mathrm{M})\, x_{\eta_1} x_{\eta_2} \dots x_{\eta_p} e_{i_{r_1}} e_{i_{r_2}} \dots e_{i_{r_q}}$$

un termine del prodotto

$$(18)\qquad (e_1\, e_2 \dots e_\sigma \mathrm{M})^{\varrho-1}\, x_1\, x_2 \dots x_\varrho\, e_1\, e_2 \dots e_\sigma \mathrm{M}\,.$$

Ora, visto che μ è proprio l'esponente di -1 nella (15), un tal termine è pure un termine di A; così, tenuto conto dei varî valori di q, tutti

i termini del prodotto (18) sono altrettanti termini delle espressioni A. Ma, nel prodotto (18) vi sono $\binom{\sigma+\varrho}{\varrho}$ termini, mentre che in una A generica essendovene $\binom{\sigma}{q}$ in tutte le A ve ne sono $\sum_{q=0}^{q=\varrho}\binom{\sigma}{q}\binom{\varrho}{p}=\sum_{p=0}^{p=\varrho}\binom{\sigma}{\varrho-p}\binom{\varrho}{p}$, ed è

$$\binom{\sigma+\varrho}{\varrho}=\binom{\sigma}{\varrho}\binom{\varrho}{0}+\binom{\sigma}{\varrho-1}\binom{\varrho}{1}+\cdots+\binom{\sigma}{0}\binom{\varrho}{\varrho},$$

dunque tutti i termini del prodotto (18) sono termini del prodotto (6) ed inversamente; vale a dire che si ha, c. v. d.,

$$x'_1 x'_2 \dots x'_\varrho = (e_1 e_2 \dots e_\sigma \mathrm{M})^{\varrho-1} x_1 x_2 \dots x_\varrho e_1 e_2 \dots e_\sigma \cdot \mathrm{M}. \tag{19}$$

Se M fosse l'estensione supplementare della $e_1 e_2 \dots e_\sigma$, sicchè potesse scriversi

$$\mathrm{M} = |e_1 e_2 \dots e_\sigma = |e_1 . | e_2 \dots | e_\sigma$$

e fossero $e_1 e_2 \dots e_\sigma$ nelle loro intensità normali e mutuamente reciproci, si avrebbe

$$(e_1 e_2 \dots e_\sigma \mathrm{M}) = (e_1 e_2 \dots e_\sigma . |e_1| e_2 \dots | e_\sigma) = \begin{vmatrix} 1 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & 1 & \dots & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & 0 & \dots & 1 \end{vmatrix} = 1,$$

e quindi

$$x'_1 x'_1 \dots x'_\varrho = x_1 x_2 \dots x_\varrho e_1 e_2 \dots e_\sigma \cdot \mathrm{M}.$$

3. È interessante di vedere come si esprime il prodotto $x_1 x_2 \dots x_\varrho$, cavato dalla (19) per mezzo del prodotto $x'_1 x'_2 \dots x'_\varrho$, e ciò può essere fatto in due modi distinti egualmente semplici.

Indicando con N la estensione subordinata che contiene gli elementi $x_1, x_2, \dots, x_\varrho$ sicchè sia $x_1 x_2 \dots x_\varrho \cdot \mathrm{N} = 0$, e moltiplicando a dritta la (19) prima per $e_1 e_2 \dots e_\sigma$ e poi per N, si avrà:

$$\begin{aligned} x'_1 x'_2 \dots x'_\varrho e_1 e_1 \dots e_\sigma \cdot \mathrm{M} &= \alpha^{\varrho-1} \cdot x_1 x_2 ,\dots x_\varrho e_1 e_2 \dots e_\sigma \cdot \mathrm{M} \cdot e_1 e_2 \dots e_\sigma \cdot \mathrm{N} \\ &= \alpha^{\varrho-1} \sum (-1)^\mu \sum_{q=0}^{q=p} (x_{r_1} x_{r_2} \dots x_{r_q} e_1 \dots \bar{e}_{ir_1} \bar{e}_{ir_2} \dots \bar{e}_{ir_q} \dots e_\sigma \mathrm{M}) \times \\ &\qquad \times x_{\eta_1} x_{\eta_2} \dots x_{\eta_p} e_{ir_1} e_{ir_2} \dots e_{ir_q} \cdot e_1 e_2 \dots e_\sigma \cdot \mathrm{N}, \end{aligned}$$

siccome risulta dal confronto con la (17) quando il Σ si intende esteso per ogni valore q a tutte le combinazioni di classe q di ϱ elementi, e si supponga che x_{r_0} debba significare l'assenza dell'elemento corrispondente x. Tenendo poi presente che il prodotto $x_{\eta_1} x_{\eta_2} \dots x_{\eta_p} e_{r_1} e_{r_2} \dots e_{r_q}$ per $e_1 e_2 \dots e_\sigma$

è nullo, si rileva che nella precedente somma tutti i termini, eccetto $(e_1 e_2 \dots e_\sigma M) x_1 x_2 \dots x_\rho$ sono nulli, e che perciò:

$$x'_1 x'_2 \dots x'_\rho e_1 e_2 \dots e_\sigma \cdot N = L x_1 x_2 \dots x_\rho e_1 e_2 \dots e_\sigma \cdot N = \text{[per la (17)] ad}$$

$$\alpha^\rho \sum (-1)^\mu \sum_{p=0}^{p=q} (x_{r_1} x_{r_2} \dots x_{r_q} e_1 \bar{e}_{ir_1} \bar{e}_{ir_2} \dots \bar{e}_{ir_q} \dots e_\sigma N) x_{\eta_1} x_{\eta_2} \dots x_{\eta_p} e_{ir_1} e_{ir_2} \dots e_{ir_q},$$

che, a sua volta, è uguale ad $\alpha^\rho (e_1 e_2 \dots e_\sigma N) x_1 x_2 \dots x_\rho$, perchè tutti i termini della doppia somma, i quali contengono, per $q \neq 0$, il fattore $(x_{r_1} x_{r_2} \dots x_{r_q} e_1 \dots \bar{e}_{ir_1} \dots \bar{e}_{ir_2} \dots \bar{e}_{ir_q} \dots e_\sigma N)$ sono nulli. Avremo, dunque

$$x'_1 x'_2 \dots x'_\rho e_1 e_2 \dots e_\sigma \cdot N = \alpha^\rho (e_1 e_2 \dots e_\sigma N) x_1 x_2 \dots x_\rho ,$$

e quindi, in fine

$$(19') \quad x_1 x_2 \dots x_\rho = \frac{1}{(e_1 e_2 \dots e_\sigma M)^\rho (e_1 e_2 \dots e_\sigma N)} x'_1 x'_2 \dots x'_\rho e_1 e_2 \dots e_\sigma \cdot N .$$

L'altro modo di procedere consiste nel ricavare dalle (1) i valori delle $x_1, x_2, \dots, x_\rho$ per mezzo delle $x'_1, x'_2, \dots, x'_\rho$, e poi di moltiplicarli fra loro. Considerando la k^{ma} delle (1) si ha, tenendo presente la k^{ma} delle (3),

$$\begin{aligned} x'_k e_1 e_2 \dots e_\sigma \cdot N &= (-1)^\sigma (e_1 e_2 \dots e_\sigma M) x_k e_1 e_2 \dots e_\sigma \cdot N \\ &= (-1)^\sigma (e_1 e_2 \dots e_\sigma M) \{ \Sigma (-1)^{\sigma - i} (x_k e_1 \dots, \bar{e}_i \dots e_\sigma N) e_i + \\ &\qquad + (-1)^\sigma (e_1 e_2 \dots e_\sigma N) x_k \} \\ &= (e_1 e_2 \dots e_\sigma M)(e_1 e_2 \dots e_\sigma N) x_k \text{ per essere nulli i numeri } (x_k e_1 \dots \bar{e}_1 \dots e_\sigma N). \end{aligned}$$

Se ne ricava

$$x_k = \frac{1}{(e_1 e_2 \dots e_\sigma M)(e_1 e_2 \dots e_\sigma N)} x'_k e_1 e_2 \dots e_\sigma N ,$$

e quindi

$$x_1 x_2 \dots x_\rho = \frac{1}{(e_1 e_2 \dots e_\sigma M)^\rho (e_1 e_2 \dots e_\sigma N)^\rho} \cdot \prod_1^\rho x'_k e_1 e_2 \dots e_\sigma \cdot N .$$

Ora, per la (2) confrontata con le (1) quando al posto delle x si scrivano le x' ed al posto di M si scriva N, è

$$\prod_1^\rho x'_k e_1 e_2 \dots e_\sigma \cdot N = (e_1 e_2 \dots e_\sigma N)^{\rho - 1} x'_1 x'_2 \dots x'_\rho e_1 e_2 \dots e_\sigma N ;$$

dunque ecc.

Meccanica. — *Metodo diretto per risolvere, dati gli spostamenti in superficie, il problema dell'equilibrio dei corpi elastici omogenei ed isotropi.* Nota del dott. UMBERTO CRUDELI, presentata dal Socio V. VOLTERRA.

Scopo della presente Nota è mostrare che, dati gli spostamenti in superficie, il problema dell'equilibrio elastico dei corpi elastici omogenei ed isotropi, semplicemente connessi, può risolversi direttamente, senza, cioè, ricorrere a deformazioni ausiliarie, determinando direttamente la dilatazione cubica in superficie mediante una certa equazione integrale del Fredholm, di 2ª specie.

Consideriamo le equazioni indefinite dell'equilibrio elastico dei corpi elastici omogenei ed isotropi:

$$(1)\qquad \begin{cases} K\Delta^2 u + (L+K)\dfrac{\partial\theta}{\partial\xi} = \varrho X \\ K\Delta^2 v + (L+K)\dfrac{\partial\theta}{\partial\eta} = \varrho Y \\ K\Delta^2 w + (L+K)\dfrac{\partial\theta}{\partial\zeta} = \varrho Z \end{cases}$$

dove è ben noto il significato dei simboli. In particolare, u, v, w rappresentano le componenti dello spostamento.

Si tratta, dapprima, di determinare la dilatazione cubica

$$\theta = \frac{\partial u}{\partial\xi} + \frac{\partial v}{\partial\eta} + \frac{\partial w}{\partial\zeta},$$

dati gli spostamenti in superficie.

Moltiplichiamo le (1) per $\frac{1}{r}dS$ ed integriamo, poi, in tutto lo spazio S, avendo posto

$$r = \sqrt{(x-\xi)^2 + (y-\eta)^2 + (z-\zeta)^2},$$

dove x, y, z si riferiscono ad un punto *interno*, generico, e ξ, η, ζ sono le variabili d'integrazione.

Dopo avere osservato che

$$\int_S \frac{\Delta^2 u}{r}\, dS = g_1(x, y, z) - 4\pi u(x, y, z)$$

$$\int_S \frac{\Delta^2 v}{r}\, dS = g_2(x, y, z) - 4\pi v(x, y, z)$$

$$\int_S \frac{\Delta^2 w}{r}\, dS = g_3(x, y, z) - 4\pi w(x, y, z) \quad ,$$

dove g_1, g_2, g_3 sono funzioni note di x, y, z, supposta determinata l'ordinaria funzione di Green e

$$\int_S \frac{1}{r}\frac{\partial\theta}{\partial\xi}dS = -\int_\sigma \frac{\theta}{r}\cos\widehat{n\xi}\,d\sigma - \int_S \theta\frac{\partial}{\partial\xi}\left(\frac{1}{r}\right)dS =$$

$$= -\int_\sigma \frac{\theta}{r}\cos\widehat{n\xi}\,d\sigma + \frac{\partial}{\partial x}\int_S \frac{\theta}{r}dS\;,$$

$$\int_S \frac{1}{r}\frac{\partial\theta}{\partial\eta}dS = -\int_\sigma \frac{\theta}{r}\cos\widehat{n\eta}\,d\sigma + \frac{\partial}{\partial y}\int_S \frac{\theta}{r}dS\;,$$

$$\int_S \frac{1}{r}\frac{\partial\theta}{\partial\zeta}dS = -\int_\sigma \frac{\theta}{r}\cos\widehat{n\zeta}\,d\sigma + \frac{\partial}{\partial z}\int_S \frac{\theta}{r}dS\;,$$

dove n rappresenta la nota normale, vôlta verso l'interno dello spazio S, otterremo

$$\begin{cases} 4\pi K u + (L+K)\left\{\int_\sigma \frac{\theta}{r}\cos\widehat{n\xi}\,d\sigma - \frac{\partial}{\partial x}\int_S \frac{\theta}{r}dS\right\} = F_1(x, y, z) \\ 4\pi K v + (L+K)\left\{\int_\sigma \frac{\theta}{r}\cos\widehat{n\eta}\,d\sigma - \frac{\partial}{\partial y}\int_S \frac{\theta}{r}dS\right\} = F_2(x, y, z) \\ 4\pi K w + (L+K)\left\{\int_\sigma \frac{\theta}{r}\cos\widehat{n\zeta}\,d\sigma - \frac{\partial}{\partial z}\int_S \frac{\theta}{r}dS\right\} = F_3(x, y, z) \end{cases}$$

dove F_1, F_2, F_3 sono funzioni note di x, y, z.

Mediante derivazione, ottengo

$$\begin{cases} 4\pi K\frac{\partial u}{\partial x} - (L+K)\left\{\int_\sigma \theta\frac{\partial\frac{1}{r}}{\partial\xi}\cos\widehat{n\xi}\,d\sigma + \frac{\partial^2}{\partial x^2}\int_S \frac{\theta}{r}dS\right\} = \frac{\partial F_1}{\partial x} \\ 4\pi K\frac{\partial v}{\partial y} - (L+K)\left\{\int_\sigma \theta\frac{\partial\frac{1}{r}}{\partial\eta}\cos\widehat{n\eta}\,d\sigma + \frac{\partial^2}{\partial y^2}\int_S \frac{\theta}{r}dS\right\} = \frac{\partial F_2}{\partial y} \\ 4\pi K\frac{\partial w}{\partial z} - (L+K)\left\{\int_\sigma \theta\frac{\partial\frac{1}{r}}{\partial\zeta}\cos\widehat{n\zeta}\,d\sigma + \frac{\partial^2}{\partial z^2}\int_S \frac{\theta}{r}dS\right\} = \frac{\partial F_3}{\partial z}\;. \end{cases}$$

Talchè, sommando membro a membro, resulta

$$4\pi K\theta - (L+K)\left\{\int_\sigma \theta\frac{d\frac{1}{r}}{dn}d\sigma + \Delta^2\int_S \frac{\theta}{r}dS\right\} = \frac{\partial F_1}{\partial x} + \frac{\partial F_2}{\partial y} + \frac{\partial F_3}{\partial z}\;,$$

ovvero

$$4\pi K\theta - (L+K)\left\{\int_\sigma \theta\frac{d\frac{1}{r}}{dn}d\sigma - 4\pi\theta\right\} = \frac{\partial F_1}{\partial x} + \frac{\partial F_2}{\partial y} + \frac{\partial F_3}{\partial z}\;.$$

Da cui

$$(2) \qquad 4\pi(L+2K)\,\theta - (L+K)\int_\sigma \theta \frac{d\frac{1}{r}}{dn}\, d\sigma = F(x, y, z) ,$$

avendo posto

$$\left(\frac{\partial F_1}{\partial x} + \frac{\partial F_2}{\partial y} + \frac{\partial F_3}{\partial z}\right) = F(x, y, z) .$$

E, facendo tendere il punto (x, y, z) verso un punto del contorno, avrò, al limite,

$$4\pi(L+2K)\,\theta_0 - (L+K)\lim \int_\sigma \theta \frac{d\frac{1}{r}}{dn}\, d\sigma = F_0 .$$

Ma, come è noto dalla teoria del potenziale,

$$\lim \int_\sigma \theta \frac{d\frac{1}{r}}{dn}\, d\sigma = 2\pi\,\theta_0 + \int_\sigma \theta \frac{d\frac{1}{r_0}}{dn}\, d\sigma ;$$

talchè, in superficie, avremo

$$2\pi(L+3K)\,\theta_0 - (L+K)\int_\sigma \theta \frac{d\frac{1}{r_0}}{dn}\, d\sigma = F_0 ,$$

dove θ_0 rappresenta la θ in superficie, ed $F_0 = \lim F$.

Da cui

$$\theta_0 - \frac{L+K}{L+3K}\int_\sigma \frac{\theta}{2\pi} \frac{d\frac{1}{r_0}}{dn}\, d\sigma = G_0 ,$$

dove

$$G_0 = \frac{F_0}{2\pi(L+3K)} .$$

Come si vede, la dilatazione cubica in superficie è soluzione dell'equazione integrale di 2ª specie

$$\Omega_0 - \frac{L+K}{L+3K}\int_\sigma \frac{\Omega}{2\pi} \frac{d\frac{1}{r_0}}{dn}\, d\sigma = G_0 ,$$

che può anche scriversi

$$(3) \qquad \Omega_0 - \frac{L+K}{L+3K}\int_\sigma \frac{\cos\varphi}{2\pi r_0^2}\,\Omega\, d\sigma = G_0 ,$$

dove è manifesto il significato dell'angolo φ.

L'equazione integrale (3) è del tipo

$$\Omega_0 + \beta \int_\sigma \frac{\cos\varphi}{2\pi r_0^2} \Omega \, d\sigma = H_0 \; ,$$

dove β rappresenta un parametro ausiliario indipendente. Il tipo in questione ha formato oggetto di studio da parte del sig. Plemelj ([1]). La trattazione della (4) viene ricondotta a quella di un'equazione integrale, pure di 2ª specie, avente il nucleo finito dappertutto. Il sig. Plemelj ha dimostrato che, se il parametro β ha il valore assoluto inferiore ad 1, il parametro stesso non assume mai valori eccezionali (autovalori) ([3]). Ora, nel nostro caso,

$$\frac{L+K}{L+3K} = \frac{\lambda+\mu}{\lambda+3\mu} \, ,$$

essendo

$$\lambda = \frac{\varepsilon E}{(1+\varepsilon)(1-2\varepsilon)} \quad , \quad \mu = \frac{E}{2(1+\varepsilon)} \, ,$$

dove ho indicato con E il modulo di Young e con ε il rapporto di Poisson.

La teoria dell'elasticità insegna che

$$\mu > 0 \quad , \quad \lambda + \mu > 0 \; .$$

Sarà, dunque,

$$\lambda + 3\mu > \lambda + \mu \; ,$$

e, perciò,

$$\frac{\lambda+\mu}{\lambda+3\mu} < 1 \; .$$

Possiamo, dunque, affermare che $\frac{L+K}{L+3K}$ *non sarà mai un valore eccezionale*. E, perciò, *la soluzione della equazione integrale* (3) *sarà sempre unica.*

Supposta, dunque, ricavata dalla (3) la dilatazione cubica in superficie, la (2) fornirà, poi, immediatamente, la dilatazione cubica in un qualsiasi punto *interno* del corpo.

E, allora, ricordando le (1), la determinazione delle componenti di spostamento verrà a costituire un problema ben noto, che si sa immediatamente risolvere, prestabilite, naturalmente, le relative restrizioni, già implicitamente supposte, sulla natura della deformazione e sulla natura della superficie contorno del solido.

([1]) Monatshefte für Mathematik und Physik, t. XV, t. XVIII.

([3]) Ibid., t. XV, pag. 383.

Matematica. — *Su l'integrazione di alcune equazioni alle derivate parziali mediante funzioni di Bessel.* Nota di FILIPPO SIBIRANI, presentata dal Corrisp. C. ARZELÀ.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

Petrografia. — *Su alcune rocce basaltiche dei dintorni di Giave, Cossoine, Pozzomaggiore, Bonorva (Sardegna)* [1]. Nota del dott. AURELIO SERRA, presentata dal Socio G. STRUEVER.

Uno sguardo sintetico su questa zona dopo aver compiuto un attento confronto litologico delle rocce che vi figurano, rende possibile di precisare la cronologia delle formazioni, la cui importanza non ha bisogno di essere rilevata.

I. *Colata di Giave.* — Denoto in questo modo il basalto di color nero che si riscontra ai piedi del villaggio di Giave. Nettamente si distingue da quello molto più chiaro di piattaforma di cui già mi occupai, e che per la giacitura deve ritenersi a questo posteriore.

Al microscopio la massa fondamentale si mostra costituita da esili liste *feldspatiche* che evidentemente hanno un aspetto fluidale. Si lasciano talvolta riconoscere grossi interclusi *feldspatici* che alla misura delle estinzioni si risolvono in *labradorite* $Ab_3\ An_4$.

L'*olivina* mostrasi in cristalli di prima generazione; non è raro il caso che questi generino piccole plaghe di *serpentino*. L'*augite* è bruno-chiara, debolmente pleocroica, talora si riconosce una sfaldatura distinta secondo il pinacoide. L'*iperstene* raramente si lascia riconoscere in piccole colonnette. Le inclusioni son date da *apatite*, *ilmenite* e *magnetite*, quest'ultima pur si trova variamente sparsa nel magma.

Le ricerche chimiche diedero i seguenti risultati:

SiO_2	49,69
Al_2O_3	19.06
Fe_2O_3	4,47
FeO	5,52
MnO	0,50
TiO_2	0,63
P_2O_5	0,41
CaO	6,71
MgO	3,35
K_2O	2,73
Na_2O	4,54
H_2O	2,74
	100,35

[1] Lavoro eseguito nell'Istituto di Mineralogia della R. Università di Sassari.

Dal seguente prospetto deduco la notazione secondo Loewinson-Lessing e la formola di Osann.

	I	II	III	IV	V	
SiO_2	50,19	51,71	86,18	58,18	Si	86,18
Al_2O_3	19,06	19,64	19,25	13,00	Al	38,50
Fe_2O_3	4,47	4,60	2,87	—		—
FeO	5,52	5,68	7,88	7,06	Fe	13,62
MnO	0,50	0,52	0,73	0,49	Mn	0,73
CaO	6,71	6,91	12,34	8,33	Ca	12,34
MgO	3,35	3,45	8,62	5,82	Mg	8,62
K_2O	2,73	2,81	2,99	2,02	K	5.98
Na_2O	4,54	4,68	7,55	5,10	Na	15,10
	97,07	100,00	Z = 148	100,00	M.A.Z. = 181	
					A.Z. = 460	

Notazione secondo Loewinson-Lessing:

$\alpha = 1{,}62$; $\beta = 72$ $\quad 2{,}14\,\dot{R}O\,.\,R_2O_3\,.\,4{,}48\,SiO_2 \quad R_2O : RO = 1:2{,}1$.

Formula secondo Osann: $s_{58,18}\ a_{4,9}\ c_{4,1}\ f_{11,0}\ n_{7,8}$.

Colata di Cossoine. — Costituisce una specie di isolotto basaltico a sud-est di Cossoine. Poggia sul calcare miocenico e in certi punti si mostra ricoperto da scorie simili a quelle del monte Oe, di cui in appresso mi occuperò. La roccia che forma questa colata è nera, dura, compatta. Al microscopio, nella pasta costituita da piccole liste *feldspatiche*, risalta l'*olivina*, che insieme con qualche grosso cristallo *feldspatico* appare distintamente di prima generazione. L'*olivina* si riconosce anche in piccole plaghe disaggregate e presenta i soliti caratteri di riconoscimento. L'*augite* si ha generalmente in piccoli cristalli, talvolta geminati secondo 100.

Fra i minerali accessorî si notano *ilmenite*, *apatite*, *magnetite* e *biotite*. Espongo i risultati dell'analisi chimica:

SiO_2	51,74
Al_2O_3	18,49
Fe_2O_3	3,25
FeO	4,52
MnO	0,54
TiO_2	0,77
P_2O_5	0,66
CaO	6,45
MgO	4,67
K_2O	2,64
Na_2O	4.42
H_2O	2,12
	100,27

Dal prospetto che segue deduco la notazione di Loewinson-Lessing e la formola di Osann:

	I	II	III	IV	V
SiO_2	52.32	53,77	89,62	59,22	Si 89,62
Al_2O_3	18,49	19,00	18,63	12,31	Al 37,26
Fe_2O_3	3,25	3,34	2,09	—	—
FeO	4,52	4,65	6,46	5,45	Fe 10,64
MnO	0 54	0,56	0,79	0,52	Mn 0,79
CaO	6,45	6,63	11,84	7,83	Ca 11,84
MgO	4,67	4,80	12 00	7,93	Mg 12,00
K_2O	2,64	2,71	2,88	1,90	K 5,76
Na_2O	4,42	4,54	7,32	4,84	Na 14,64
	97,30	100,00	Z=152	100,00	M.A.Z. = 183
					A.Z. = 465

Notazione secondo Loewinson-Lessing:

$\alpha = 1,73$; $\beta = 69$ $2,31\, RO . R_2O_3 . 4,81\, SiO_2$ $R_2O : RO = 1 : 3,2$.

Formola secondo Osann: $s_{59,22}$ $a_{4,7}$ $c_{3,2}$ $f_{11,4}$ $n_{7,2}$

Colata di Padria. — Presso il villaggio di Pozzomaggiore si nota un centro vulcanico di una certa importanza dato dai monti Oe e S. Pietro. Da questa zona parrebbe essersi effusa la corrente di lava che si segue sino al paese di Padria, la quale anche ne costituisce i colli del lato nord-ovest, ove è pur dato riconoscere una lava più recente, che dall'altra si distingue per un color grigio chiaro, per essere composta di un magma eminentemente microlitico i cui elementi non presentano alcuna orientazione, per essere l'*olivina* l'unico minerale di prima generazione.

La colata sopra nominata è costituita da una roccia compatta di color nerastro, dura, tenace. All'esame microscopico si riconoscono esili liste *feldspatiche* che accennano ad una disposizione fluidale, alcune più sviluppate e con estinzione nella zona 001 : 010 di 26 — 27°. Si notano anche, ma molto raramente, grossi interclusi *feldspatici* che estinguendo attorno ai 40° debbono riferirsi a *labradorite* $Ab_3\, An_4$. Si mostrano frequenti gl'interclusi di *olivina*. L'*augite* è, in generale, in piccoli cristalli; talvolta si mostra decomposta in sostanza *cloritica*. Fra i minerali accessorî si hanno: *magnetite*, *ilmenite*, *apatite*. Uniformemente si nota una base vetrosa che collega le liste *feldspatiche*. L'analisi chimica diede i seguenti risultati:

SiO_2	52,28
Al_2O_3	22,00
Fe_2O_3	2,08
FeO	3,05
MnO	0,42
TiO_2	0,39
P_2O_5	0,45
CaO	9,37
MgO	1,79
K_2O	2,06
Na_2O	3,69
H_2O	1,94
	99,52

Dal prospetto seguente si deduce la notazione di Loewinson-Lessing e la formola di Osann:

	I	II	III	IV	V	
SiO_2	52,27	54,18	90,30	60,61	Si	90,30
Al_2O_3	22,00	22,68	22,24	14,93	Al	44,48
Fe_2O_3	2,08	2,14	1,34	—		—
FeO	3,05	3,14	4,36	3,74	Fe	5,57
MnO	0,42	0,43	0,61	0,41	Mn	0,61
CaO	9,37	9,66	17,25	11,58	Ca	17,25
MgO	1,79	1,84	4,60	3,09	Mg	4,60
K_2O	2,06	2,12	2,26	1,52	K	4,42
Na_2O	3,69	3,81	6,15	4,12	Na	12,30
	97,03	100,00	Z = 149	100,00	M.A.Z. = 180	
					A.Z. = 464	

Notazione secondo Loewinson-Lessing:

$\alpha = 1{,}75$; $\beta = 65$ $\quad 1{,}64\,RO . R_2O_3 . 4{,}06\,SiO_2 \quad R_2O : RO = 1 : 3{,}4$.

Formola secondo Osann: $s_{60,6} \quad a_{4,6} \quad c_{7,6} \quad f_{7,8} \quad n_{7,3}$.

Dai caratteri su esposti si rende evidente la grande analogia delle rocce che costituiscono le colate di Giave, Cossoine, Padria. Questi caratteri però da soli non sarebbero sufficienti ad accertarne la loro contemporaneità che soccorre a confermarci l'esame stratigrafico, il quale consente di sincronizzare queste formazioni non solo, ma induce a ritenere che in realtà non rappresentino che frammenti di una stessa colata che dovette subire le conseguenze dell'azione orogenetica ed erosiva onde fu messo in evidenza il calcare miocenico che attualmente le recinge e al disotto si sottintende.

III. *Monte Oe.* — Trovasi, come più sopra accennai, nelle adiacenze di Pozzomaggiore dal lato est. Ha l'altezza di 509 m. È costituito da scorie che rivelano una certa freschezza. All'esame microscopico i minerali si presentano con struttura ipidiomorfa e mostrano numerosi cristalli idiomorfi ed altri con carattere allotriomorfo.

Il *feldspato sodico-calcico* non si ha in interclusi, si ha invece nella massa fondamentale ove presentasi sotto forma di numerose liste intrecciantisi fra loro in vario modo: sembrano appartenere ad un termine piuttosto acido. Manifestamente l'*olivina* è l'unico componente che mostrasi di prima generazione. È molto abbondante, in cristalli per lo più grandi e spesso alterati. L'*augite* possiede un carattere decisamente allotriomorfo. La *magnetite* si trova abbondante e per lo più fra i prodotti di decomposizione dell'*olivina*. Assolutamente accessorî sono *apatite, ilmenite.*

Espongo i risultati dell'analisi chimica:

SiO_2	48,64
Al_2O_3	23,00
Fe_2O_3	2,03
FeO	3,22
MnO	0.36
TiO_2	0,43
P_2O_5	0,49
CaO	11,46
MgO	2,80
K_2O	2,03
Na_2O	4,01
H_2O	1.06
	99,53

Dal seguente prospetto deduco la notazione secondo Loewinson-Lessing e la formola secondo Osann:

	I	II	III	IV	V
SiO_2	48,96	50,03	83,38	56,43	Si 83,38
Al_2O_3	23,00	23,50	23,04	15,59	Al 46,08
Fe_2O_3	2,03	2,07	1,29	—	—
FeO	3,22	3,29	4,57	3,88	Fe 5,73
MnO	0,36	0,37	0,52	0,35	Mn 0,52
CaO	11,64	11,71	19,12	12,94	Ca 19,12
MgO	2,80	2,86	7,15	4.84	Mg 7,15
K_2O	2,03	2,07	2,20	1,50	K 4,40
Na_2O	4,01	4,10	6,61	4,47	Na 13,22
	97,87	100,00	Z = 148	100,00	M.A.Z. = 180
					A.Z. = 457

Notazione secondo Loewinson-Lessing:

$\alpha = 1,51$; $\beta = 57$ $\quad$ $1,8\,RO \,.\, R_2O_3 \,.\, 3,62\,SiO_2$ $\quad$ $R_2O : RO = 1 : 3,7$.

Formola secondo Osann: $s_{56 \cdot 4}$ $a_{4 \cdot 2}$ $c_{6 \cdot 9}$ $f_{8 \cdot 9}$ $n_{7 \cdot 5}$.

Le rocce del monte Oe mostrano caratteri intermedî fra quelle recenti e quelle di piattaforma: ulteriori ricerche su analoghe rocce potranno stabilire se debbano classificarsi con le une o con le altre o piuttosto se costituiscano una fase distinta nella storia delle eruzioni. Sin d'ora si può senza indugio affermare che esse certamente sono posteriori alla colata su cui talora riposano e come alla diversa fase evolutiva faccia pur riscontro una diversa costituzione.

IV. *Colata di Campeda.* — È una colata che da monte Saucco (874 m.) si distende per circa 9 km. verso nord, presso Bonorva e precisamente sino al colle di S. Simeone (624 m.). Poggia sui sedimenti miocenici. In questi non è difficile riconoscere la presenza di minerali cuprici (malachite e azzurrite) che specialmente si sviluppano nella parte arenacea. Quest' indicazione

potrà forse riuscire di qualche interesse ai ricercatori cui, per quanto a me consta, sfuggì quest'orizzonte mineralizzato che pur si rende evidentissimo entro il villaggio di Bonorva. La colata riposa talora sulla trachite. La roccia che la costituisce è di color grigio cupo. Si riscontra anche una varietà vacuolare che invero non differisce essenzialmente dall'altra. La massa fondamentale si mostra costituita da *plagioclasio*, sotto forma di nette liste, alcune delle quali molto sviluppate e geminate secondo la legge di Carlsbad. In essa spiccano talvolta gl'interclusi *feldspatici*, più spesso quelli di *olivina*, sovente rotti e corrosi. L'*augite* è leggermente verdastra, il pleocroismo non è molto sensibile; è per lo più in cristalli del secondo tempo. Si nota pure qualche cristallino d'*iperstene*. Accessoriamente si ha *apatite* ed *ilmenite*. La *magnetite* si trova sparsa variamente nel magma. Ecco i risultati dell'analisi chimica:

SiO_2	54,26
Al_2O_3	21,55
Fe_2O_3	2,05
FeO	5,51
MnO	0,39
TiO_2	0,51
P_2O_5	0,38
CaO	7,49
MgO	1.43
K_2O	2,22
Na_2O	4,72
H_2O	0,48
	100,99

Seguono la notazione secondo Loewinson-Lessing e la formola di Osann calcolata dallo specchietto seguente:

	I	II	III	IV	
SiO_2	54,64	91,07	61,34	Si	91,07
Al_2O_3	21,55	21,13	14,23	Al	42,26
Fe_2O_3	2,05	1,28	—		—
FeO	5,51	7,65	5,93	Fe	10,21
MnO	0,39	0,55	0,37	Mn	0,55
CaO	7,49	13,38	9,01	Ca	13,38
MgO	1,43	3.57	2,41	Mg	3,57
K_2O	2,22	2,36	1,58	K	4.72
Na_2O	4,72	7,61	5,13	Na	15,22
	100,00	Z = 148	100,00	M.A.Z. = 181	
				A.Z. = 466	

Notazione secondo Loewinson-Lessing:

$\alpha = 1,78$; $\beta = 63$ $1,72 RO . R_2O_3 . 4,31 SiO_2$ $R_2O : RO = 1 : 2,8$.

Formola secondo Osann: $s_{61,34}$ $a_{5,5}$ $c_{6,2}$ $f_{8,3}$ $n_{7,6}$.

I risultati ottenuti non provano le deduzioni del La Marmora [1] cui parve riconoscere fra questa roccia e quelle costituenti le colate di Giave e Padria non solo rapporti d'identità, ma sibbene anche un unico sistema. Le mie osservazioni tenderebbero piuttosto a stabilirne la completa indipendenza: si nota infatti una essenziale differenza nella tessitura, nello sviluppo degli elementi, nella costituzione chimica.

Il Bertolio [2] per l'esame microscopico compiuto su alcuni esemplari inviatigli in dono, fu indotto a ritenere la roccia di Bonorva simile a quella di Giave. Certamente deve trattarsi di rocce più recenti di quelle ora osservate, di cui il ricordato autore fu costretto, riguardo alla giacitura, a dare un'indicazione vaga onde non si riconosce esattamente a quale affioramento si riferisca: lascia però supporre che debbano essere rocce adagiantisi più al nord. Ulteriori ricerche, condotte con rigore sistematico, avvieranno alla risoluzione dell'importante problema della età e successione delle rocce basaltiche in Sardegna.

Pertanto i risultati ottenuti da me, in questa e nelle antecedenti ricerche in proposito, permettono di dedurre che nel periodo della estravasione basaltico si devono, in quest'isola, probabilmente distinguere quattro fasi formanti una serie graduale di sviluppi che caratterizzano rispettivamente:

1) i basalti andesitici di tipo acido;
2) " " " basico;
3) le piattaforme;
4) le scorie recenti.

Chimica. — *Azione del cloroformio sul dimetilpirrolo simmetrico* [3]. Nota di G. Plancher e U. Ponti, presentata dal Socio G. Ciamician.

La reazione di Reimer e Tiemann applicata da Bamberger e Dijerdjian [4] al pirrolo e da E. Ellinger [5] all'indolo ci permise di ottenere derivati simili a quelli descritti dai precedenti autori sui pirroli ed indoli sostituiti. Abbiamo già in parte pubblicati i risultati in altra nota [6]; quelli cioè del metilchetolo; ora pubblichiamo quelli sul dimetilpirrolo simmetrico a conferma di tutti gli studî che da uno di noi furono fatti su questo campo o in altri strettamente connessi sulla interessante reazione di Ciamician [7].

[1] *Voyage en Sardaigne par Albert La Marmora,* Description Géologique.

[2] Bollettino del R. Comitato Geologico d'Italia, vol. XXVII, pag. 198 (Fasc. II).

[3] Lavoro eseguito nel Laboratorio di chimica generale della R. Università di Parma.

[4] Berliner Berichte, *33,* 1, 536.

[5] Berliner Berichte, *39,* 2515; *39,* 4388.

[6] Rend. Acc. Linc. XVI, 1, 130.

[7] Gazz. chim. ital. *11,* 300; *12,* 211 e 222; *15,* 186; *17,* 11.

Il cloroformio in presenza di alcali reagisce sui pirroli e sugli indoli in due maniere distinte, quantunque concomitanti; o si ottengono prima dei diclorometilderivati, non sempre afferrabili e da questi poi per eliminazione di acido cloridrico e allargamento del nucleo si ha la cloropiridina sostituita ([1]), oppure come per i pirroli e indoli col posto β non occupato si hanno direttamente i prodotti aldeidici ([2]).

Si potrebbe supporre che l'aldeide si formasse per azione dell'acqua o dell'alcali sul gruppo — $CHCl_2$ come fa l'ω — diclorotoluolo o cloruro di benzale. Viceversa cimentando con acqua o con potassa questi dicloroderivati si passa alla cloropiridiua sostituita. Sicchè è probabile che la reazione per dar luogo alla aldeide segua altra via.

Già nel lavoro sopraccitato abbiamo accennato alla possibile tautomeria che potevano presentare le aldeidi pirroliche e indoliche colla relativa forma ossimetilenica ([3]) ed avevamo messo in risalto un fatto interessante: che cioè la metilchetolaldeide ad esempio, era solubile in potassa concentrata; mettendo d'altra parte in maggior risalto la reazione aldeidica col provare che se esse non reagiscono col reattivo di Angeli ([4]), pure si comportano positivamente in un'altra reazione che quantunque meno brillante di quella di Angeli è esclusiva delle aldeidi: la reazione naftocinconinica di Döbner ([5]); ed avevamo già avviate le esperienze per ottenere queste aldeidi coi metodi usati da Claisen ([6]), per i suoi ossimetilenderivati es. l'ossimetilencanfora, ma di questo si occupò nel frattempo anche Angeli e noi abbiamo lasciato da parte queste prove.

Vogliamo però porre in risalto questo fatto, che cioè anche in altri casi il cloroformio si comporta come gli eteri formici nella reazione di Claisen. Infatti in una piccola prova dall'etere acetacetico e cloroformio con alcali ottenemmo un corpo che ha tutte le proprietà del triacetilbenzolo, che com'è noto si forma per condensazione dell'ossimetilenacetone che si ottiene anche con etere formico e sodio dall'etere acetacetico o dall'acetone.

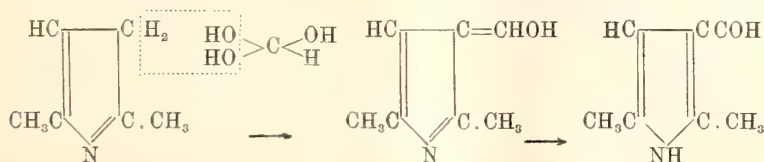
Senza avere la pretesa di entrare nel campo e nelle idee di Angeli crediamo anche noi che la mancanza della sua reazione in questa serie sia dovuta unicamente al fatto che la reazione alcalina, alla quale si opera, in questi corpi favorisce la forma ossimetilenica.

Operando sul dimetilpirrolo abbiamo ottenuto la dimetilpirrolaldeide, ma altresì la diclorometildimetilpirrolenina, ed il suo prodotto finale di trasformazione, la clorodimetilpiridina.

([1]) Liebens-Festschrift, pag. 629.
([2]) Vedi Rend. Acc. Linc., loco citato.
([3]) Rend. Acc. Lincei, XVI, 1° sem., 132.
([4]) Gazz chim. it., *30*, I, 41; Rend. Acc. Lincei, X, 1° sem., 355.
([5]) Ber. d. deutsch. Chem. Gesell. 27, 1, 352.
([6]) Berl. Ber., *21*, 1144; Liebig's Annalen., *278*, 274, 282, 33.

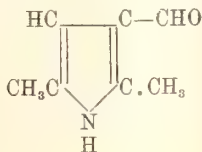
Questi fatti completano così la serie delle trasformazioni dei pirroli col cloroformio, che nel dimetilpirrolo presenta entrambi le direzioni e fornisce anche il termine intermedio che non era stato osservato che nel tetraidrocarbazolo e in alcuni casi speciali di indoli [1]. Per l'esplicazione di essi non ripetiamo qui le serie di schemi altre volte impiegati e rimandiamo alle memorie precedenti su analoghi soggetti [2].

Sembra adunque che per la formazione di aldeidi il cforoformio saponificandosi agisca in presenza di alcali come l'etere ortoformico sulla forma pirroleninica dei pirroli.

```
HC────C H2   HO>C<OH      HC────C=CHOH       HC────C COH
 ‖    |      HO   H        ‖     |            ‖     ‖
CH3C  C.CH3         →    CH3C   C.CH3   →   CH3C   C.CH3
   \ //                     \  //              \  /
    N                         N                 NH
```

Sarebbe così spiegato perchè lo scatolo, che non può per tautomerizzazione formare un — CH_2 — non dà questa reazione [3]. Eguale impossibilità fu constatata anche nella formazione mancata del benzolazoscatolo.

Azione del cloroformio sull'αά-dimetilpirrolo. — Gr. 8 di αά-dimetilpirrolo distillato di recente e purissimo sciolti in 100 gr. di alcool a 95 % e addizionati di cc. 36 di cloroformio furono posti a ricadere e vi si fecero arrivare, agitando con un agitatore meccanico, a goccia a goccia, gr. 25 di potassa sciolti in 25 di acqua e 200 di alcool, nel periodo di 3 ore circa. Il tutto si fece bollire a ricadere per un'altra ora. Filtrato il cloruro potassico precipitatosi, si scacciò, per distillazione al vapore, l'alcool, il cloroformio inalterato e un poco di pirrolo; quindi passò un distillato torbido con goccioline giallastre di odore basico caratteristico. Si proseguì la distillazione fino a non aver più prodotti basici nel distillato.

2-5-dimetil-3-metilalpirrolo.

```
     HC────C—CHO
      ‖    ‖
   CH3C    C.CH3
       \  /
        N
        H
```

Il contenuto del pallone addizionato di poco alcool per disciogliere dei grumi contenutivi, fu bollito con carbone animale, filtrato e concentrato in

(1) Plancher e allievi — Gazz. chim. ital, *30*, II, 58; Rend. Acc. Lincei, *10*, 1-304; *13*, 1, 573; *13*, 1, 632; *14*, 1, 162; *14*, 1, 704.

(2) Liebenfestschrift, pag. 629.

(3) Gazz. chim. ital., 32, II, 452.

capsula a bagno maria fino a 35 cc. Si separarono per raffreddamento delle squamette giallastre riunite a stellette. Per nuova concentrazione delle acque madri si ebbe ancora una certa quantità di prodotto. Il rendimento è piuttosto scarso, circa gr. 1,2. La sostanza così ottenuta è solubilissima in acqua bollente e si separa a freddo; solubilissima in alcool, etere acetico, poco in etere solforico, quasi affatto in benzolo ed etere di petrolio. Cristallizzata ripetutamente dall'acqua si presenta sotto forma di squamette e mammelloncini incolori fusibili a 144°.

All'analisi corrisponde alla formula C_7H_9ON.

Calcolato per C_7H_9ON %		Trovato %
C	68,29	68,10
H	7,31	7,54

Non riduce il liquido di Fehling, non dà la reazione di Angeli, da quella di Döbner, la sua soluzione acquosa precipita con nitrato d'argento ammoniacale.

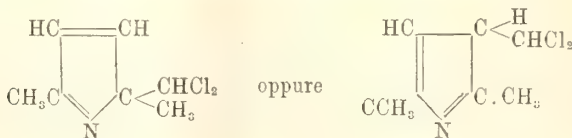
p-nitrofenilidrazone. — In soluzione alcoolica concentrata satura di p-nitrofenilidrazina e addizionata di una goccia di acido acetico, con lieve riscaldamento dà un precipitato cristallino rosso cupo di un p-nitrofenilidrazone che si depone lentamente cristallizzato dall'alcool sotto forma di cristallini granato a riflessi metallici, in polvere è carmino e fonde a 234° se si opera con un bagno preventivamente scaldato a 200°. Una determinazione d'azoto corrisponde presso a poco alla formula richiesta.

Calcolato per $C_{13}H_{14}O_2N_4$ %		Trovato %
N	21,70	22,47

Reazione di Döbner. — Trattando l'aldeide a caldo in soluzione alcoolica con quantità equimolecolari di β-naftilammina ed acido piruvico, si ha il corrispondente acido naftocinconinico, che purificato cristallizzandolo dall'alcool, in cui è quasi insolubile a freddo, fonde a 267°.

L'aldeide dà inoltre un picrato ed un semicarbazone che non furono studiati.

2-3-dimetil(?)diclorometilpirrolenina.

HC═══CH, CH_3C, $C<^{CHCl_2}_{CH_3}$, N — oppure — HC, $C<^{H}_{CHCl_2}$, CCH_3, $C.CH_3$, N

Il distillato alcoolico e quello acquoso mescolati vennero ripetutamente estratti con etere, e questo venne più volte estratto con acido cloridrico al

5 %. Le acque cloridriche furono portate a secco e riprese più volte con HCl per resinificare il dimetilpirrolo inalterato. Filtrato il cloridrato dalla resina si alcalinizzò debolissimamente e si distillò in corrente di vapore. Nelle prime porzioni passano delle goccioline che hanno odore basico speciale come di amandorle bruciate, più pesanti dell'acqua, incolore; aggiungendo altra acqua si porta tutto in soluzione indi con soluzione satura di acido picrico si ebbe un picrato giallo chiaro (A) che raccolto su filtro e seccato fu ripetutamente cristallizzato dall'alcool assoluto bollente dove a freddo è pochissimo solubile e si depone in squamette rombiche fusibili a 144°.

Le analisi corrispondono ad un picrato di una base $C_7H_9Cl_2N$.

Calcolato per $\left.\begin{matrix}C_6H_3N_3O_7\\C_7H_9NCl_2\end{matrix}\right\} = C_{13}H_{12}N_4O_7Cl_2$		Trovato			
		I	II	III	IV
C	38,31	38,36	38,51	—	—
H	2,97	3,55	3,25	—	—
N	13,80	—	—	13,44	—
Cl	17,42	—	—	—	17,22

Questa base non è facile ad ottenersi e basta alcalinizzare un poco di più perchè nella distillazione essa si decomponga e si trasformi nell'altra che stiamo per descrivere, e molte volte la sua preparazione ci mancò; essa non è una base forte quantunque possegga carattere francamente basico.

Dalle acque madri del picrato, concentrate nel vuoto si separa un altro picrato più solubile del primo (B) in lunghi aghi setacei fusibili a 149°.

2-6-dimetil-3-cloropiridina. — Gr. 2 della base greggia estratta con etere e da questo ricuperata per distillazione, furono posti in tubo chiuso con gr. 20 di etilato sodico al 10 % e si scaldò a 100° par 3 ore. Si separò una certa quantità di cloruro sodico. Il prodotto fu distillato in corrente di vapore. Il distillato fu acidificato con acido cloridrico e tirato quasi a secco, indi messa in libertà la base si distillò al vapor d'acqua. Essa passa sotto forma di goccie oleose pesanti più dell'acqua ed ha odore lontanamente nicotico. Coll'acido picrico in soluzione acquosa o alcoolica diede un picrato piuttosto solubile che cristallizza dall'alcool assoluto in aghi come il picrato (B) e fonde a 149°.

Il liquido alcalino che resta nel pallone dopo la prima distillazione, leggermente acidificato con acido cloridrico, non dà ombra di reazione colla p-nitrofenilidrazina, il che dimostra che la dicloropirrolenina non si trasforma in aldeide per azione degli alcali, ma invece l'alcali si limita ad eliminare una molecola di acido cloridrico.

Il picrato analizzato corrispose al picrato di una base C_7H_8NCl quale deve essere una dimetilcloropiridina.

Calcolato per $C_{13}H_{11}O_7N_9Cl$. %		Trovato %
C	42,08	41,95
H	2,99	3,05

Questo picrato è stato descritto anche da O. Bocchi, il quale lo dà per fusibile a 150°-151° (¹).

Questa reazione applicata al 2-5-metilfenilpirrolo dà risultati positivi, invece dal dimetilpirrolo asimmetrico non potemmo avere buoni risultati; l'α-metilpirrolo dà un'aldeide ma con rendimenti assai scarsi.

Completeremo queste notizie appena potremo disporre del relativo materiale, costosissimo per il cattivo rendimento di queste reazioni.

Chimica fisica. — *Influenza della configurazione stereochimica su alcune proprietà fisico-chimiche dei colloidi organici* (²). Nota dei dott. G. Buglia e L. Karczag, presentata dal Corrispondente F. Bottazzi.

Nella Nota precedente (³) abbiamo studiato l'influenza dei varii acidi tartarici sulla coagulazione termica del siero di sangue non dializzato. In questa Nota, esponiamo i risultati di altre ricerche fatte con gli stessi acidi sul siero di sangue dializzato e sui muscoli striati.

Esperimenti sul siero di sangue dializzato.

È noto che la sterilizzazione frazionata al calore, anche a temperature relativamente basse (50° C), produce nel siero del sangue rilevanti modificazioni delle sue proprietà fisico-chimiche. Gli autori (⁴) che si sono occupati di quest'argomento interpretano queste modificazioni come dipendenti in massima parte dalla formazione di alcali-albumina.

Nel siero che noi usammo per gli esperimenti antecedenti trovammo appunto diversi caratteri che stavano a dimostrare una trasformazione, parziale almeno, della siero-albumina in alcali-albumina. Dubitando che da questo fatto potessero dipendere i risultati da noi ottenuti, inquantochè l'effetto dovuto all'azione di neutralizzazione per l'aggiunta di H^{+} al liquido alcalino, prendesse il sopravvento su eventuali altre modificazioni che i differenti acidi tartarici potevano produrre nel siero, e desiderando d'altra parte diminuire la complessità chimica del liquido su cui si sperimentava, studiammo di nuovo l'azione degli acidi tartarici sulla coagulazione termica del siero di sangue dopo averlo perfettamente dializzato.

Il siero che servì per questa seconda serie di esperimenti fu ancora siero di sangue di bufalo. Questo siero posto in un budello di pergamena artificiale venne messo a dializzare in un recipiente, contro acqua in presenza di toluolo. La dialisi venne prolungata per oltre 40 giorni durante i quali si cambiava l'acqua del recipiente due volte al giorno. Alla fine della dialisi il siero presentava questi caratteri: il suo volume era divenuto

(¹) Gazz. chim. ital., 30, I, 91.

(²) Lavoro eseguito nell'Istituto di Fisiologia sperimentale della R. Università di Napoli.

(³) Questi Rendiconti, fasc. 9°, pag. 374.

(⁴) Vedi G. Quagliariello, Rend. d. R. Acc. d. Lincei, XVIII, 217, 1909.

circa il doppio; l'albumina al calore, fiocchificava (mentre un certo tempo prima era incoagulabile); dava uno scarso precipitato coll'alcool, e sottoposta all'influenza di un forte campo elettrico presentava migrazione anodica. Questi caratteri dimostravano che la sieralbumina aveva raggiunto lo stato della quasi perfetta neutralità.

In queste condizioni, non era possibile però studiarne la coagulabilità al calore usando l'apparecchio dianzi detto, essendo ormai impossibile ottenere da questo siero dializzato un coagulo compatto. Dovemmo perciò servirci di un altro metodo, vale a dire studiare la coagulabilità osservando la trasparenza del liquido. Anche in questo caso però *prendemmo in considerazione non la temperatura di coagulazione, ma il tempo che il siero impiegava a coagulare ad una determinata temperatura costante* (52°,5 C), prima e dopo *l'aggiunta dei diversi acidi tartarici sciolti in varie* proporzioni sempre nello stesso volume di acqua.

L'apparecchio usato consisteva in un piccolo tubo da saggio, dove si poneva il siero, immerso in un termostato a pareti di vetro e ripieno di acqua mantenuta a temperatura costante da un termoregolatore a toluolo. Posteriormente ed in prossimità del tubo da saggio era situato un termometro che mentre ci indicava la temperatura serviva a stabilire il momento nel quale il siero aveva raggiunto un determinato grado di opacità, perchè allora la graduazione del termometro non era più visibile.

Durante la determinazione il siero contenuto nel tubetto da saggio era agitato mediante un anello di platino messo in movimento da un motorino elettrico.

Disponendo di una quantità di siero relativamente piccola, abbiamo fatto le miscele aggiungendo a 2 cc. di siero 0,1 cc. della soluzione acida, cioè 50 cc. di soluzione a 1 l. di siero. Anche in questo caso le soluzioni degli acidi vennero controllate volta a volta titrimetricamente e di esse venne determinata la conduttività elettrica.

Il valore di coagulabilità normale del siero fu stabilito aggiungendo al siero un volume di acqua corrispondente a quello delle soluzioni di acidi.

Le miscele venivano fatte direttamente nel tubetto da saggio annesso all'apparecchio descritto e tosto sottoposte all'influenza del calore.

I risultati ottenuti sono riuniti nella tabella I e nella grafica che ad essa segue (fig. 1) costruita nello stesso modo di quella riportata nella nota precedente (fig. 2).

E come nel riferire gli esperimenti sul siero non dializzato abbiamo aggiunto alcune determinazioni fatte col cloruro di sodio, così nel riferire questi sul siero dializzato aggiungiamo alcune determinazioni fatte coll'acido cloridrico.

TABELLA I.

ACIDI	Concentrazione normale	Grammi equival. di acido sciolti in 50 cc. di H_2O e aggiunti a 1 litro di siero	Tempo di coagulazione in minuti primi Temp. 52°,5 C.	OSSERVAZIONI
d-tartarico	$^1/_{15}$ *n*	0,037	∞	dopo 2 ore lievemente opalescente
	$^1/_{20}$ »	0,025	7′30″	
	$^1/_{50}$ »	0,010	5′	
	$^1/_{100}$ »	0,005	5′	
	$^1/_{500}$ »	0,001	9′	
l-tartarico	$^1/_{15}$ *n*	0,037	∞	
	$^1/_{20}$ »	0,025	16′	
	$^1/_{50}$ »	0,010	5′	
	$^1/_{100}$ »	0,005	6′	
	$^1/_{500}$ »	0,001	9′	
r-tartarico	$^1/_{15}$ *n*	0,037	∞	dopo 2 ore lievemente opalescente
	$^1/_{20}$ »	0,025	11′	
	$^1/_{50}$ »	0,010	5′	
	$^1/_{100}$ »	0,005	6′	
	$^1/_{500}$ »	0,001	9′	
i-tartarico	$^1/_{15}$ *n*	0,037	∞	dopo 2 ore opalescente
	$^1/_{20}$ »	0,025	13′30″	
	$^1/_{50}$ »	0,010	6′	
	$^1/_{100}$ »	0,005	6′30″	
	$^1/_{500}$ »	0,001	13′	
Acido cloridrico	$^1/_{20}$ *n*	0,0250	∞	dopo 2 ore limpido
	$^1/_{25}$ »	0,0200	1′30″	
	$^1/_{50}$ »	0,0100	2′	
	$^1/_{100}$ »	0,0050	2′	
	$^1/_{300}$ »	0,0017	6′30″	
H_2O	—	—	12′30″	

Nelle curve di questa fig. 1, che riguardano gli acidi tartarici, possiamo distinguere due parti: una prima, in corrispondenza delle piccolissime concentrazioni, che discende per un certo tratto quasi perpendicolarmente all'ascisse; una seconda che risale in alto sino ad un valore massimo, dif-

ferente per i varî acidi, oltre il quale le curve prolungate assumerebbero una direzione verticale indicante l'incoagulabilità del siero. La curva ottenuta coll'acido cloridrico pur essendo spostata più in basso presenta una direzione analoga a queste curve ottenute coi diversi acidi tartarici.

Questa analogia fa ritenere che la direzione generale di tutte le curve sia determinata dalla presenza degli H^+.

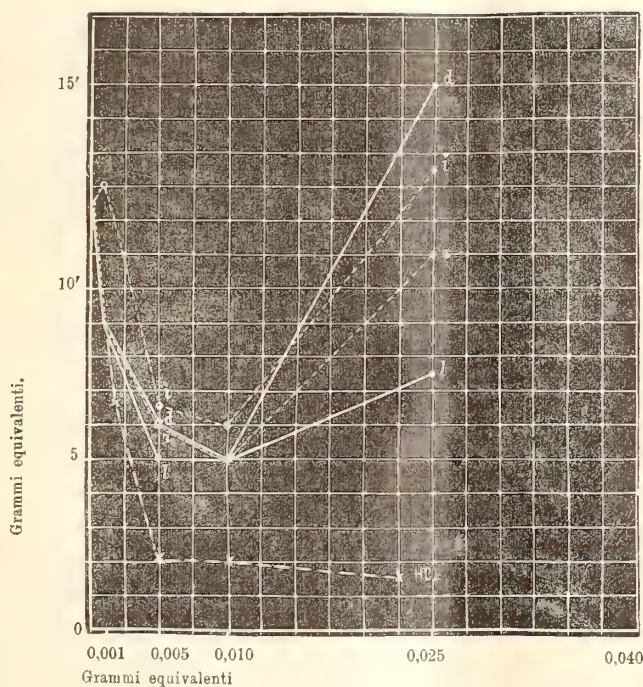



Fig. 1.

Ed infatti per l'acido cloridrico, che presenta un grado di dissociazione maggiore degli acidi tartarici, l'influenza degli H^+ è anche maggiore: la curva non soltanto, come abbiamo detto, è spostata più in basso, ma anche non presenta il tratto ascendente, perchè dal punto di coagulabilità massima, il siero passa rapidamente all'incoagulabilità. Che poi gli H^+ abbiano influenza nell'azione degli acidi tartarici sulla coagulabilità al calore del siero, lo dimostra il fatto che nella prima parte le curve decorrono fra loro molto vicine; soltanto quella che si riferisce all'acido *i*-tartarico sta più in alto, ma questo acido è appunto quello che ha una costante di dissociazione più piccola.

Osservando però la seconda parte delle curve degli acidi tartarici, quella cioè che dal punto della massima coagulabilità del siero va al punto oltre il quale ii siero diventa incoagulabile, troviamo che le curve non decorrono più fra loro avvicinate, ma tendono a divergere man mano che aumenta la

concentrazione, sì che la distanza fra i punti delle varie curve in corrispondenza di gr. equiv. 0,025, diventa considerevole. Inoltre la posizione rispettiva delle curve si trova variata, non esiste più alcuna relazione tra essa e la dissociabilità dei varî acidi. Tutto questo dimostra che una nuova influenza, nell'azione degli acidi tartarici a queste concentrazioni più elevate, prende il predominio sull'influenza degli H^+. Quale può essere questa nuova influenza?

E' verosimile ammettere che coll'aumentare della concentrazione degli acidi tartarici diminuisca il loro grado di dissociazione e quindi diminuisca la concentrazione degli H^+ liberi. In tal modo prevarrebbe l'azione della molecola indissociata assieme all'azione degli anioni liberi. E *siccome sono appunto le molecole indissociate e gli anioni che caratterizzano la diversa configurazione stereochimica e attività ottica degli acidi tartarici, si comprende che soltanto a concentrazioni relativamente alte si può rilevare una diversa influenza dei varî acidi tartarici.*

Infatti la posizione rispettiva delle curve, alla concentrazione più elevata, dimostra che l'acido *l*-tartarico è più attivo dell'acido *d*-tartarico, per quanto riguarda il tempo necessario a portare l'albumina nel punto d' incoagulabilità; mentre gli acidi *i*-tartarico e *r*-tartarico esercitano un'azione intermedia a questi due: *gli antipodi si trovano agli estremi, le forme inattive nel mezzo.*

Quale sia l'intimo meccanismo per cui gli H^+ esercitano in determinate concentrazioni un'accelerazione della coagulabilità al calore della sieroalbumina, mentre in determinate altre concentrazioni ne impediscono la coagulazione, e quale sia l'intimo meccanismo col quale i diversi acidi tartarici esercitano la suddetta differente influenza sull'attività acceleratrice degli H^+, le presenti nostre ricerche non dimostrano. Ciò potrà essere oggetto di ulteriori studî.

Vogliamo solamente ricordare che, ammettendo la formazione di un composto salino dell'acido aggiunto colla proteina, e la dissociazione elettrolitica delle molecole saline che ne risultano, siccome gli ioni proteici dell' « acidoalbumina » sono elettropositivi, ne segue che il radicale dell'acido aggiunto in quanto è anione non fa parte integrale della molecola proteica, in quanto le molecole di « tartrato d'albumina » sono elettroliticamente dissociate. Non resta quindi che ammettere che le molecole degli acidi modificanti la coagulabilità termica dell'albumina siano quelle le quali contraggono coll'albumina unioni indissociabili elettroliticamente (può ammettersi infatti che la dissociabilità del tartrato d'albumina sia molto minore di quella del cloruro), o che formano con i granuli proteici adsorbati. Nè vi sarebbe da meravigliarsi che l'adsorbimento fosse regolato anche da azioni elettive, in relazione specialmente colla diversa configurazione stereochimica dei varî acidi tartarici rispetto dell'albumina.

Esperimenti sul muscolo.

Ci servimmo per questi esperimenti del gastrocnemio di rana. Il metodo fu analogo a quello che uno di noi (¹) seguì per studiare gli accorciamenti del preparato muscolare sottoposto all'azione del calore. E con esso si studiò l'influenza dei varî acidi tartarici e dell'acido cloridrico in diversa concentrazione sul tempo di accorciamento del tessuto muscolare alla temperatura di 38°,5 C. Gli acidi tartarici in soluzione $\frac{1}{10}n$ venivano aggiunti in quantità varia ad una soluzione di cloruro di sodio 0,8 °/₀, in modo da raggiungere sempre un volume totale di 100 cc. Anche in questi esperimenti avemmo cura di controllare la soluzione degli acidi col metodo titrimetrico.

Nella tabella (II) e nella fig. 2 seguenti, sono riassunti i risultati ottenuti.

TABELLA II.

ACIDI	Grammi equivalenti di acido contenuti in 100 cc. di soluzione fisiologica in cui viene immerso il muscolo	Tempo d'accorciamento del tessuto muscolare Temperatura 38°,6 C.
d-tartarico	0,0007	95′
	0,0005	100′
	0,0003	135′
	0,0001	145′
l-tartarico	0,0007	70′
	0,0005	90′
	0,0003	123′
	0,0001	120′
r-tartarico	0,0007	90′
	0,0005	95′
	0,0003	130′
	0,0001	140′
i-tartarico	0,0007	85′
	0,0005	110′
	0,0003	140′
	0,0001	120′
Acido cloridrico	0,00063	75′
	0,00028	60′
	0,00014	63′
Cloruro di sodio	—	125′

Sebbene dalla direzione generale delle curve appaia evidente l'influenza propria degli H^{+} e quindi sia da considerarsi il grado di dissociazione dei diversi acidi tartarici nel confrontare la loro azione sul tessuto muscolare sottoposto al riscaldamento, tuttavia si nota facilmente la diversa posizione

(¹) G. Buglia, volume giubilare dell'Arch. di Fisiol., in onore del prof. G. Fano, 1909.

rispettiva delle due curve riferentisi agli acidi d-tartarico e l-tartarico, e la tendenza che hanno tutte le curve, alle concentrazioni degli acidi più elevate, di disporsi nell'ordine trovato negli esperimenti sul siero dializzato: *più in alto sta la curva dell'acido destrogiro, più in basso quella del levogiro, e nella posizione intermedia le curve degli acidi tartarici otticamente inattivi.* Così che siamo indotti ad ammettere che anche sulla coagulazione termica delle proteine muscolari l'azione degli acidi tartarici indipendentemente dall'attività propria degli H^+, si manifesta differente a se-

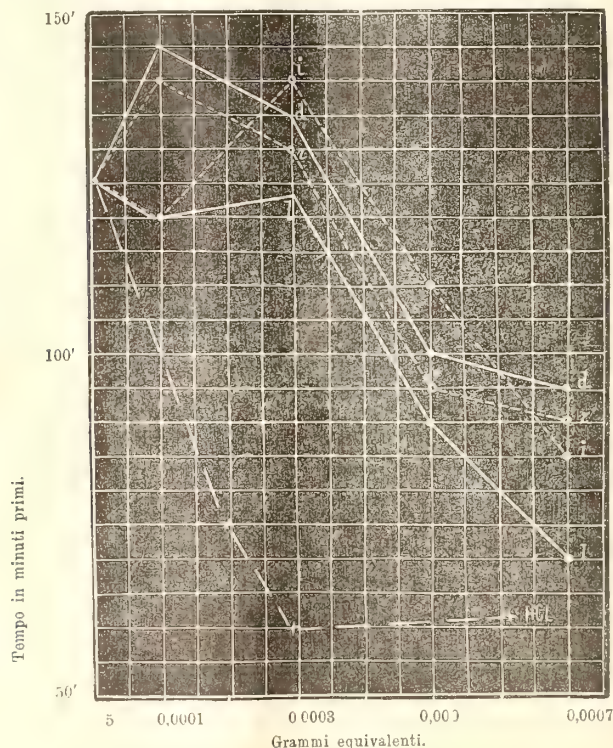



Fig. 2.

conda della loro configurazione stereochimica e attività ottica. E se questa azione degli acidi tartarici sul tessuto muscolare appare meno rilevante di quella trovata sulla siero-albumina sono da prendere in considerazione diversi fattori, quali ad esempio, la differenza della sostanza proteica nell'uno e nell'altro caso, lo stato speciale di « organizzazione » delle proteine del muscolo e la complessità chimica di quest'organo.

I risultati delle nostre ricerche si possono riassumere nel seguente modo:

1) Gli acidi tartarici esercitano una influenza sulla coagulabilità al calore delle sostanze proteiche.

2) La differenza di azione dei diversi acidi tartarici sull'alcalialbumina (siero non dializzato e sterilizzato frazionatamente a 50° C.) dipende in massima parte dagli H^+, e quindi dal differente grado di dissociazione degli acidi.

3) L'azione dei diversi acidi tartarici sulla così detta « albumina neutra » (siero di sangue dializzato) è dovuta prevalentemente agli H^+, finchè gli acidi tartarici si trovano in piccolissima concentrazione; ma se si trovano in concentrazioni relativamente grandi, è dovuta per massima parte alla loro differente configurazione stereochimica.

4) L'azione degli acidi tartarici sulle proteine muscolari (muscoli normali di rana) si manifesta in generale in modo analogo a quello veduto per l'albumina neutra.

5) Tanto sul siero dializzato, cioè sull'albumina « neutra » quanto sul muscolo, si dimostra più efficace l'acido levogiro che il destrogiro, e sia nell'accelerare la coagulazione dell'albumina che nel portarla al punto dell'incoagulabilità, come anche nel determinare la velocità di coagulazione (accorciamento) termica del muscolo.

Chimica. — *Influenza dell'anidride carbonica e dell'ossigeno sul cuore di rettili e di anfibii* [1]. Nota di G. Galeotti ed E. Signorelli, presentata dal Corrisp. F. Bottazzi.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

Fisiologia vegetale. — *Assorbimento elettivo di ioni nelle radici.* Nota di E. Pantanelli e M. Sella, presentata dal Socio R. Pirotta.

Si conoscono tre casi, in cui l'assorbimento elettivo di un ione da parte delle radici delle piante verdi è indubbio:

1. Fornendo in cultura acquosa nitrato potassico, l'ione NO_3^- viene dapprima assorbito così rapidamente rispetto all'ione K^+, che questo resta di fuori in eccesso e determina la liberazione di altrettanti ioni OH^- dall'acqua; la soluzione diviene debolmente alcalina. In seguito la pianta assorbe l'eccesso di K^+, e la soluzione ritorna neutra, poi debolmente acida. Fornendo $NaNO_3$, si ha lo stesso fenomeno ed in misura ben maggiore; e siccome il Na^+ viene rifiutato dalle radici di quasi tutte le piante, l'alcalinità della soluzione esterna si accentua al punto da produrre deperimento e morte della pianta (Knop, 1862).

2. Fornendo in cultura acquosa solfato ammonico, il catione NH_4^+ viene assorbito così rapidamente dalle radici, che in poche ore la soluzione diventa acida per eccesso di HSO_4^- o anche $SO_4^=$, che determina la liberazione di altrettanti ioni H^+ da l'acqua. L'acidità può in seguito aumentare al punto, da produrre deperimento e morte della pianta (Mazé, 1899; Prjanischnikow, 1901) ([1]).

3. Fornendo in cultura acquosa un fosfato acido, o neutro, l'anione $HPO_4^=$ o $H_2PO_4^-$ viene assorbito entro poche ore quasi fino a completa asportazione, così che si forma prima il fosfato neutro, poi il basico, con liberazione di OH^- da l'acqua, ed occorre aggiungere nuovo H_3PO_4 per impedire che l'alcalinità del medium danneggi la pianta (Knop, 1860). Gli ioni K^+, Ca^{++}, Fe^{++} o Fe^{+++} ecc. vengono intanto assorbiti con estrema lentezza, il catione Na^+ non viene per lo più affatto assorbito, e per esso infatti è massimo il pericolo di inalcalimento.

Basterebbero questi tre fatti per dimostrare che le radici, scegliendo il catione o l'anione, sono capaci di turbare, sia pur momentaneamente, l'equilibrio ionico e lavorare contro l'enorme forza di attrazione elettrostatica o attrito interno degli ioni. Ciò deve dare origine a correnti galvaniche, ma nessuno ha ancora verificato questo punto.

Noi ci siamo proposti di analizzare questa proprietà delle membrane plasmiche dell'epiblema assorbente delle radici ed abbiamo cominciato col cimentare alcuni sali di valore nutritizio minore di quello dei nitrati o dei sali d'ammonio. Ci siamo rivolti anzitutto ai cloruri, solfati e fosfati di potassio e di calcio; quest'ultima base ci ha permesso di confrontare il portamento degli ioni Ca^{++} da una parte, $SO_4^=$ od HSO_4^- e $HPO_4^=$ o $H_2PO_4^-$ dall'altra rispetto ai relativi corpi di fondo.

Si esperimentò con plantule di *Cucurbita Pepo* nana. I semi furono fatti rigonfiare per 24 ore in acqua di condotto (acqua Marcia), poi germogliare per 6-7 giorni in segatura umida. Indi le plantule furono poste in vasi da cultura acquosa, in numero di 16-21 per vaso, e tenute in acqua di condotto per 2 giorni, acciò che le radici si fossero adattate all'ambiente liquido e perfettamente cicatrizzate, poi per mezz'ora in acqua distillata e di qui trasportate nella soluzione del sale da esperimentare.

Ogni vaso conteneva 2500 cc. di questa soluzione, e si ebbe cura di aggiungere via via nuova acqua distillata, acciò che il volume restasse costante. La durata dell'esperienza non poteva esser lunga, perchè non si trattava di soluzioni nutritizie complete; l'esperienza fu in generale tolta quando le piante minacciavano di soffrire.

([1]) A proposito di questo fatto, Schulow (1903) ha mostrato con uno speciale dispositivo che la separazione dell'acido dall'ammonio avviene realmente nella solnzione esterna e non nella radice, come taluno aveva supposto. Cfr. anche Kossowitsch (1904), Ehrenberg (1908) ecc.

I. *Cloruro di potassio.* Introdotti 5.635 g (= 75 millimol) di KCl secco in litri 2.5. N.° 18 piante dal 18 al 24 giugno (1909). Siccome accennavano a soffrire, le sostituimmo con altre 16 piante dal 26 giugno al 4 luglio. Queste ultime dettero:

Peso secco delle radici	. . . . .	0.365 g
" " dei fusti e foglie	. . .	2.065 "

La soluzione esterna fu concentrata a 500 cc. Da 100 di questi ottenemmo 0.911 g di K_2SO_4, cioe 0.4091 g di K, pari a 2.0455 g in tutto.

10 cc. della stessa soluzione concentrata corrispondevano a 8.96 cc. di soluzione decinormale di $AgNO_3$, ossia contenevano 0.03176 g di Cl, pari a 1.5881 g in tutto. Quindi:

Ione	fornito	rimasto	assorbito
K^+	2.967 g	2.0455 g	0.912 g = 23.38 mg-ioni
Cl^-	2.6775 "	1.5881 "	1.0894 " = 30.68 "

È stato assorbito più Cl^- che K^+, ossia la soluzione, per quanto fosse ancora neutra per le cartine di tornasole, fenolftaleina ed eliantina, tendeva a diventare alcalina, ciò che spiega il poco sviluppo delle radici e dei fusti, nonchè un leggerissimo imbrunimento di alcune radici, che per altro erano ancora ben turgide. Si noti che ha più valore alimentare il K^+ che il Cl^-.

II. *Cloruro di calcio.* Introdotti 6.465 g (= 50 millimol) di $CaCl_2$. aq in litri 2.5. N.° 17 piante dal 18 giugno al 2 luglio (14 giorni). Sviluppo ottimo dei fusti e delle radici.

Peso secco delle radici	. . . . .	0.580 g
" " dei fusti e foglie	. . .	2,156 "

La soluzione esterna fu concentrata a 500 cc. Da 50 di questi ottenemmo 0.657 g di $CaCO_3$, cioè 0.2632 g di Ca, pari a 2.632 g in tutto.

10 cc. della stessa soluzione concentrata corrispondevano a 13.0 cc. di soluzione decinormale di $AgNO_3$, ossia contenevano 0.04608 g di Cl, pari a 2.3042 g in tutto. Quindi:

Ione	fornito	rimasto	assorbito
Ca^{++}	2.387 g	2.632 g	— 0 mg-ioni
Cl^-	4.128 "	2.3042 "	1.824 g = 51.39 "

Il Ca^{++} non è penetrato affatto nelle radici di queste giovani piantine, mentre il Cl^- è stato assorbito per più della metà. La soluzione però si mantenne esattamente neutra, certo per la formazione di bicarbonato di calcio, e le radici erano nivee, poderosamente sviluppate in lunghezza e ben ramificate.

III. *Solfato di potassio.* Introdotti 8.7 g (= 47.7 millimol) di sale secco in litri 2.5. N.° 17 piante dal 18 al 24 giugno; siccome pareva che soffrissero, furono sostituite con altre 17 piante dal 24 giugno al 3 luglio. Queste ultime diedero:

Peso secco delle radici	0.552 g
» » dei fusti e foglie . . .	2.07 »

La soluzione esterna fu concentrata a 500 cc. Di questi, 100 cc. dettero 1.537 g K_2SO_4, cioè 0.689 g di K, pari a 3.445 g in tutto.

Altri 50 cc. diedero 0.745 g di $BaSO_4$, cioè 0.3065 g SO_4, pari a 3.065 g in tutto. Paragonando:

Ione	fornito	rimasto	assorbito
K^+	3.9 g	3.445 g	0.455 g = 11.6 mg-ioni
$SO_4^=$	4.8 »	3.065 »	1.735 » = 18.07 »

Si ebbe anche qui una leggera preferenza per l'anione, così che la soluzione esterna tendeva a diventare alcalina, e difatti alcune radici cominciavano ad imbrunire leggermente.

IV. *Solfato di calcio.* Introdotti 7.1 g (=41.29 millimol) di $CaSO_4.2aq$ preparato da $CaCl_2$ e K_2SO_4, lavato ed asciugato all'aria, poi in stufa a 60° C. N.° 21 piante dal 20 giugno al 9 luglio (19 giorni). Si svilupparono bene e dettero:

Peso secco delle radici	0.505 g
» » dei fusti e foglie . . .	3.225 »

La soluzione esterna, acidificata con HCl, fu concentrata a 500 cc. Di questi, 25 cc. davano 0,21 g di $CaCO_3$, cioè 0.084126 g Ca, pari a 1.6825 g in tutto.

Altri 50 cc. davano 0.922 g di $BaSO_4$, ossia 0.37936 g di SO_4, pari a 3.7936 g in tutto. Quindi:

Ione	fornito	rimasto	assorbito
Ca^{++}	1.659 g	1.682 g	— = 0 mg-ioni
$SO_4^=$	3.982 »	3.793 »	0.189 g = 1.98 »

Pare dunque che le radici avessero cominciato ad attaccare il gesso con il loro acido; ma, contrariamente a quanto si sarebbe aspettato, tendevano ad assorbire più presto l'anione $SO_4^=$ che il catione Ca^{++}, anche qui probabilmente mercè la formazione di bicarbonato o carbonato. In altre parole, perfino in un solfato insolubile le radici di zucca (giovane) separano l'anione dal catione. Però bisogna considerare che il gesso è solubile per 0.235.-0.238 % alla temperatura di 20°-25° C., così che nei 2.5 litri di solu-

zione vi erano fin da principio almeno 0.5875-5950 g di $CaSO_4$ disciolto, ossia quanto bastava per fornire i 0.189 g di SO_4 assorbiti dalle radici. Inoltre a mano a mano che l' $SO_4^=$ viene assorbito, l' $SO_4^=$ del gesso indisciolto tende a passare in soluzione; dal loro canto gli ioni Ca^{++} che si trovano già in soluzione, l'abbandonano come $CaCO_3$, e quindi nuovi ioni Ca^{++} entrano in soluzione dal gesso indisciolto. In altre parole le radici sostituiscono a poco a poco l'acido carbonico al solforico, e siccome la tensione di soluzione è molto maggiore per lo ione solforico che per il carbonico, molto probabilmente la formazione di bicarbonato comincia solo dopo che tutto l' $SO_4^=$ è stato assorbito dalle radici. Ciò potrebbe anche spiegare perchè nel primo stadio di sviluppo queste piantine non assorbono calce.

V. *Fosfato acido di potassio.* Introdotti 6.8 (= 50 millimol) di sale seccato a 100° C in litri 2,5. N.° 16 piante dal 18 al 28 giugno. Bene sviluppate:

Peso secco delle radici	0.38 g
» » dei fusti e foglie . . .	2.065 »

La soluzione esterna fu concentrata a 501.5 cc. Di questi, 50 cc. dettero 0.4254 g di K_2SO_4, cioè 0,1907 g di K, pari a 1.913 g in tutto.

Altri 100 cc. dettero 0.0215 g di $Mg_2P_2O_7$, che corrispondono a 0.01834 g di PO_4, pari a 0.09197 in tutto. Paragonando:

Ione	fornito	rimasto	assorbito	
K^+	1.958 g	1.913 g	0.045 g =	1.15 mg-ioni
$(H)PO_4^=$	4.75 »	0.0919 »	4.658 » =	49.04 »

L'assorbimento dell'anione $(H)PO_4^=$ o $(H_2)PO_4^-$ è enorme rispetto all'assorbimento del catione K^+. La soluzione esterna concentrata aveva infatti acquistato una debolissima reazione alcalina, nettamente riconoscibile con la carta di fenolftaleina o di eliantina. Ciò non ostante, lo sviluppo delle radici era ottimo (non però quanto nel vaso con $CaCl_2$), ciò che è da attribuirsi molto probabilmente all'effetto alimentare del PO_4 assorbito così avidamente.

VI. *Fosfato di calcio.* 13.6 g (= 80 millimol) del sale $CaHPO_4$-2 aq seccato a 80° C furono introdotti in litri 2.5. N.° 16 piante dal 26 giugno all' 8 luglio dettero:

Peso secco delle radici	0.548 g
» » dei fusti e foglie . . .	2.582 »

La soluzione esterna, acidificata con HNO_3, fu concentrata a 500 cc. Di questi, 10 cc. davano 0.156 g di $CaCO_3$, cioè 0.06249 g di Ca, pari a 3.1247 g in tutto.

Per l'estrema povertà in PO_4, non si potè dosare questo con nessuno dei metodi soliti, e ci dovemmo contentare di pesare direttamente il precipitato di fosfomolibdato ammonico, asciugato a 70° C, ottenuto da 100 cc. della soluzione concentrata: 0.029 g, corrispondenti a 0.001456 g PO_4, pari a 0.00728 g in tutto. Quindi:

Ione	fornito	rimasto	assorbito
Ca^{++}	3.169 g	3.125 g	0.044 g = 1.10 mg-ioni
$(H)PO_4^{=}$	7.503 »	0.0073 »	7.4957 » = 78.93 »

Anche in questo caso l'assorbimento dell'anione $(H_2)PO_4^-$ o $(H)PO_4^{=}$ è stato quasi totale, mentre il catione Ca^{++} è rimasto tutto di fuori. Eppure il fosfato era insolubile; in realtà il corpo di fondo si sciolse in gran parte durante l'esperienza, ma non tutto. Dobbiamo considerare, che il fosfato bicalcico è solubile per circa 0.28 g per litro, così che fin dal principio dell'esperienza ve n'erano 0.7 g in soluzione. Assorbendo le radici gli ioni $(H_2)PO_4^-$ o $(H)PO_4^{=}$ ed emettendo CO_2, si formava $CaCO_3$ che allontanava gli ioni Ca^{++} già disciolti ed obbligava altro Ca a passare dal fosfato indisciolto nella soluzione, assumendo lo stato ionico. Però, diversamente da quanto abbiamo osservato per il gesso, qui lo ione $(H_2)PO_4^-$ o $(H)PO_4^{=}$ ha una tensione di soluzione non molto più elevata di quella dell'anione $(H)CO_3^-$, così che il Ca allontanato come $CaCO_3$ aveva già cominciato a riprendere lo stato ionico, con formazione di bicarbonato, prima che tutto il PO_4 fosse stato assorbito. Le radici erano robuste, nivee e ben ramificate, ma meno sviluppate che nel precedente vaso.

Riassumendo nella seguente tabella i dati di assorbimento dei diversi ioni, espressi in milligrammoioni,

	KCl	$CaCl_2$	K_2SO_4	$CaSO_4$	KH_2PO_4	$CaHPO_4$
Catione	23.38	0	11.6	0	1.15	1.10
Anione	30.68	51.39	18.07	1.98	49.04	78.93

si vede che le membrane plasmiche dell'epiblema assorbente delle radici di zucca nel primo stadio di sviluppo

1) possono separare l'anione dal catione,

2) assorbono a preferenza l'anione, talvolta fino ad asportarlo completamente dal liquido esterno, mentre lasciano fuori il catione, il Ca^{++} più volentieri del K^+.

Con questi nuovi esempii è ben dimostrata la capacità delle membrane plasmiche radicali, di funzionare come setti inegualmente permeabili per i diversi ioni. Resta a vedersi qual'è il meccanismo chimico di questo spostamento di ioni. In queste prime ricerche ci siamo limitati a fare alcune determinazioni del responsabile principale, dell'acido carbonico emesso dalle giovani radici.

Per le quattro soluzioni di sali solubili, concentrate quindi senza aggiunta di acido, abbiamo determinato la CO_2 con l'apparecchio di Fresenius ed abbiamo ottenuto, riportando a tutta la soluzione di

KCl	0.144 g CO_2	= 0.1996 g HCO_3^-	= 3.3 mg-ioni
$CaCl_2$	1.528 » »	= 2.117 » »	= 34.7 »
K_2SO_4	0.632 » »	= 0.8760 » »	= 14.4 »
KH_2PO_4	1.730 » »	= 2.397 » »	= 39.3 »

Paragonando questi dati con le quantità di catione rimaste in eccesso

	K^+	Ca^{++}	
KCl	7.3	—	mg-ioni
$CaCl_2$	—	25.7	»
K_2SO_4	6.5	—	»
KH_2PO_4	47.9	—	»

non ne possiamo ricavare un fatto regolare. Nella soluzione di KCl fu emesso meno della metà del CO_2 necessario per neutralizzare l'eccesso di alcali, così che dovevano esserci ancora liberi circa 4 mg-ioni di OH^-, ossia reazione alcalina.

Nella soluzione di $CaCl_2$ fu invece emesso più CO_2 di quanto era necessario per trasformare in $CaCO_3$ tutti gli ioni Ca^{++} rimasti di fuori, ma meno di quanto occorreva per tenere in soluzione tutto questo Ca^{++}. Ciò non ostante non precipitò affatto $CaCO_3$ e la reazione si mantenne neutra. Quindi, o non riuscì bene la determinazione dell' CO_2, o vi furono altri processi secondarii, di cui per ora non abbiamo la minima idea.

Nella soluzione di K_2SO_4 il CO_2 è uscito in quantità superiore a quella necessaria per neutralizzare l'eccesso di K^+ (e per formare il $KHCO_3$), eppure la reazione della soluzione doveva essere diventata leggermente alcalina stando al portamento delle radici (per le cartine era neutra).

Finalmente nella soluzione di KH_3PO_4 l' HCO_3^- è inferiore alla quantità necessaria per fare equilibrio agli ioni K^+ rimasti in eccesso, e infatti la reazione era debolmente alcalina, come si è detto.

Certo si tratta di equilibrii non sempre facili ad essere compresi, non solo perchè le radici li spostano continuamente con la loro attività assorbente e respiratoria, ma anche, come ha mostrato recentemente Niklewski (1909), perchè l'assorbimento dei sali alcalini determina la *secrezione*, da radici vive e perfettamente sane, di ioni di Ca^{++} e Mg^{++}.

Ricordando però anche le considerazioni che abbiamo fatte a proposito del $CaSO_4$ e $CaHPO_4$, arriviamo ad una deduzione più generale, che *quanto più rapido è l'assorbimento dell'anione rispetto al catione, tanto più acido carbonico viene emesso* dalle radici, ciò che facilita vieppiù l'assorbimento dell'anione. Non ci sembra che questi fenomeni sieno collegati in un altro

ordine, perchè al principio dell'esperienza la superficie respiratoria è presso che eguale in tutti i vasi.

Piuttosto si potrebbe pensare almeno a due cause di questo fatto fisiologicamente importante, e sono: 1) aumento della superficie e massa viva respirante per l'accelerazione dello sviluppo delle radici, dovuta a influenze alimentari o catalitiche dell'anione così avidamente assorbito; 2) influenza diretta di questo anione su l'attività respiratoria. Quest'ultima causa deve necessariamente essere invocata colà dove le radici crebbero poco durante l'esperienza.

Riparleremo di questi fatti dopo che avremo esteso le ricerche ad altri sali, a diverse piante in diversi stadii di sviluppo, e cercheremo di completare le determinazioni analitiche con misure di conduttività elettrolitica.

Abbiamo ricordato: Knop W., Landwirtsch. Versuchsstat., 1860, vol. II, pag. 75; 1861, vol. III, pag. 295; 1862, vol. IV, pag. 137. — Mazé P., Ann. Inst. Pasteur, 1900, vol. XIV, pag. 26. — Prjanischnikow D., Landwirtsch. Versuchsstat, 1901, vol. XLVI, pag. 132; Ber. d. bot. Ges., 1905, vol. XXIII, pag. 2; 1908, vol. XXVI, pag. 717; Atti Congresso Chimico di Roma, 1906 (1908), vol. IV, pag. 378; ecc. — Schulow J. W., Centr. f. Agrik. Chemie, 1904. — Kossowitsch P., ibidem, 1905. — Nathansohn A., Jahrb. f. wiss. Bot., 1904, vol. XL, pag. 623. — Ehrenberg P., Landwirtsch. Versuchsstat., 1908, vol. LXIX, pag. 259. — Niklewski Br., Ber. d. bot. Ges., 1909, vol. XXVII, pag. 224. — Sarebbero da aggiungere: Rautenberg e Kühn, Landw. Versuchsstat., 1864, vol. VI, pag. 335, e una quantità di lavori su l'assorbimento dei sali d'ammonio e dei fosfati, su cui torneremo a suo tempo.

Patologia vegetale. — *La forma ascofora dell'oidio della vite nel Ferrarese.* Nota del prof. Vittorio Peglion, presentata dal Socio G. Ciamician.

In questi ultimi anni la virulenza del parassita che, per antonomasia, va tuttora sotto il nome volgare di *crittogama* della vite — l'*Oidium Tuckeri* — ha presentato una singolare accentuazione. Tanto nei primordî, quanto sul declinare del ciclo vegetativo della vite, è necessario esagerare nell'applicazione dello zolfo per provvedere efficacemente alla difesa dei pampini e dei grappoli. Negli scorci di stagione autunnale caldi, come quello attuale, si hanno infezioni oltremodo diffuse che quasi sempre ed ovunque si rinuncia a combattere.

La stampa tecnica, specialmente francese, ha segnalato da vari anni un comportamento analogo dell'oidio nei vigneti di oltr'Alpe; la recrude-

scenza dell' infezione ha costretto ad escogitare persino nuovi e più attivi mezzi di difesa in sostituzione della tradizionale solforazione.

Vi è tendenza a collegare questo rincrudimento dell'attitudine parassitaria dell'oidio in Europa colla comparsa, dapprima accidentale, quindi consueta, dei periteci dello stesso parassita. È da notarsi infatti che dal 1845 al 1893 si conosceva soltanto il micelio e la forma agamica di esso, ne era del tutto incerto il modo di svernamento e l'ultima parola in merito alla identità dell' oidio d' Europa coll' oidio endemico negli Stati Uniti d'America, non era stata detta. Nel 1893, il Couderc, confermando l'antica ipotesi del De Bary, segnalava la presenza di periteci identici a quelli che caratterizzano l' *Uncinula necator* (*U. spiralis*) sopra un ceppo di vite coltivato in serra fredda ad Aubenas, periteci che erano in rapporto diretto col micelio oidiale. Analogo accertamento veniva fatto su viti crescenti all'aperto a Aubenas, a Valenza, e più tardi a Parigi. Da quell'epoca, la forma ascofora dell'oidio è stata segnalata in numerose altre località della Francia; poscia a Geisenheim (Lüstner, 1900) ed a Bonn (Juel, 1900). Ora vi è chi, dominato dal concetto di rinvigorimento o ringiovanimento della specie in conseguenza del processo sessuale, propende ad attribuire la maggiore virulenza del parassita nei vigneti europei alla formazione normale dei frutti ascofori. Onde le più precoci e più intense infezioni primaverili sarebbero conseguenza della maggior vitalità delle ascospore e del maggior numero assoluto di spore in genere che, superate le condizioni avverse di ambiente durante l'inverno, possono aggredire le nuove cacciate.

Tuttavia in alcune regioni d'Europa non è mai stata avvertita la forma ascofora. Ciò non esclude, come giustamente osserva il Ravaz, che i periteci possano formarvisi e sfuggire alle indagini, sia perchè minutissimi, sia perchè si differenziano in fine di vegetazione della vite e facilmente abbandonano il substrato su cui si sono svolti; il vento può agevolmente asportarli, tanto che si ammette che essi vadano a svernare nel suolo (Lüstner, 1902).

In Italia, per quanto mi consta, non è stata ancora segnalata la presenza dei periteci di *Uncinula necator*. Per ispiegare la maggior frequenza ed intensità della malattia, era giocoforza ricorrere a ipotesi analoghe a quelle adottate da Istvanffy che, se non altro, hanno provocato le interessantissime osservazioni di Ravaz circa lo svernamento del parassita nelle gemme. Ho avuto modo di accertare in questa prima settimana di novembre, che anche da noi si formano i frutti evoluti dell'oidio, il quale nello scorso Ottobre — che fu oltremodo tiepido — ha assunto una straordinaria diffusione sopra i rigetti e l'uva di seconda cacciata. Esaminando il 9 novembre delle foglie raccolte su alcuni ceppi di vite crescenti in spalliera in un angolo di terra annessa alla chiesa dei Teatini in Ferrara, ed altre provenienti da un secolare ceppo esistente nell' Orto botanico, con mia grande sorpresa, ebbi a verificare che sulla pagina superiore di dette foglie, ricoperta dalla

sottile trama oidiale, erano disseminati innumerevoli periteci di color giallo-chiaro sulle prime, indi neri, svolgentisi in seno alla predetta trama miceliale. Detti periteci maturi misurano circa 100 μ di diametro e sono provvisti della caratteristica raggiera di fulcri in numero variabile, come ne sono variabili anche le dimensioni. Non sempre l'estremità presenta il caratteristico avvolgimento a mo' di pastorale. I periteci maturi contengono 4-6 o più aschi ovati o subglobosi, che misurano in media $50 \times 40\ \mu$ e contengono 6-8 spore ovate, ialine, che misurano $15 \times 12\ \mu$.

Mi è mancato il tempo per estendere le indagini in altre località del Ferrarese; debbo però notare due circostanze di fatto che a parer mio hanno contribuito a facilitare la formazione dei periteci stessi: l'andamento della stagione caratterizzato da temperatura mite sino al 24 ottobre, quindi da un brusco rincrudimento nei giorni 25, 26, 27, 28; nuovo periodo relativamente mite, cessato il 5 novembre. Da questo giorno all'11 si ebbero dei minimi di $+6, +3, +2$ con dei massimi di $+12$ $+13$ $+14$. Essendo stato il settembre notevolmente piovoso (110 mm., a Ferrara), nell'ottobre e nel novembre si ebbero nebbie più frequenti ed un grado igrometrico più elevato del consueto. Si possono raffrontare vantaggiosamente questi dati coi rilievi compiuti a Nanterre dal Pacottet, in base ai quali questo A. esprimeva il concetto che la comparsa dei periteci di *Uncinula necator* è in funzione dell'andamento della temperatura e del grado igrometrico dell'ambiente.

Il secondo fattore da rilevare è che le viti da cui provengono le foglie coperte di periteci, non hanno subìto durante l'anno alcun trattamento anticrittogamico, nè zolfo nè poltiglia bordolese. Ora è notorio e facilmente controllabile ovunque, che quest'ultimo rimedio, specifico per la lotta contro la peronospora, agisce indubbiamente anche contro l'oidio, e che le foglie ben irrorate con sali di rame, sono immunizzate anche contro l'oidio. Questo fatto fu segnalato da Ravaz al Congresso viticolo di Lione parecchi anni or sono. Le viti dalle quali ho raccolto il materiale da studio erano perciò in ottime condizioni di recettività dell'oidio, tanto se riferibili a *V. vinifera* (Salamanna e uva d'oro) quanto a *V. Labrusca* (uva fragola). I periteci si sono formati più numerosi e con maggior frequenza su foglie di salamanna, colpite da infezione diffusa, anzichè su quelle nelle quali l'oidio era localizzato in chiazze più o meno ampie.

Condizioni analoghe nella grande coltura si trovano nelle alberate di *Clinton*, alle quali non si applica alcun trattamento anticrittogamico, se si eccettua una solforazione all'epoca della fioritura. Ma nelle stesse alberate di viti nostrali e nei vigneti, vi sono sempre parti indifese — rigetti conseguenti alle cimature, normale crescenza dei tralci e femminelle, grappoli di S. Giovanni — recettive perciò in massimo grado all'oidio e suscettibili

di divenire centri di differenziazione della forma ascofora. Ulteriori indagini in questo scorcio di stagione e nelle venture annate varranno a chiarire questo lato oscuro della biologia dell'oidio [1].

Patologia vegetale — *Sopra l'ispessimento della corteccia secondaria delle radici nel genere Vitis in rapporto alle lesioni fillosseriche.* Nota di L. PETRI, presentata dal Socio G. CUBONI.

In alcune ricerche, che Szigethi-Gyula [2] ha eseguito sopra la struttura delle radici nei varî vitigni per trovare una spiegazione del diverso grado di resistenza alla fillossera, si trovano descritti, oltre al cambio, due nuovi meristemi i quali concorrerebbero all'ispessimento della corteccia secondaria, ed irritati dalla puntura della fillossera prenderebbero parte alla formazione delle tuberosità. Discuterò dettagliatamente il lavoro del botanico ungherese in una apposita Memoria, in questa Nota mi preme solo di definire bene uno dei principali punti di controversia.

I due presunti nuovi meristemi sarebbero i seguenti:

Il primo si trova al bordo esterno del fascio liberiano e occupa la seconda o terza serie di cellule parenchimatiche. Esso forma verso l'esterno delle cellule del raggio midollare e verso l'interno delle cellule del parenchima liberiano.

Il secondo meristema limita verso l'esterno il fascio liberiano e collega le parti del fascio stesso che si separano per l'accrescimento intercalare di un nuovo raggio midollare. Esso si produce verso l'interno delle cellule del raggio midollare e verso l'esterno delle cellule del parenchima corticale.

Questo meristema si troverebbe soltanto nelle viti a debole resistenza antifillosserica.

Nelle mie ricerche sulla formazione delle tuberosità, in parte già pubblicate e in parte ancora inedite, non ho mai trovato la presenza di meristemi corrispondenti alle affermazioni di Szigethi-Gyula.

La ricerca che ne ho fatto nelle radici della maggior parte dei rappresentanti della famiglia delle *Vitaceae* mi autorizza ora a dichiarare che

[1] Ho trovato succesivamente i periteci maturi di oidio sulle viti crescenti nell'orto annesso alla R. Scuola Superiore di Agraria di Bologna, e che sono state durante l'anno assoggettate alle normali operazioni anticrittogamiche.

[2] A. Szigethi-Gyula, *Sur l'anatomie de la Vigne, au point de vue de la maladie phylloxérique* (Résumé). [In Beiblatt zu den Növénytani Közlemények, Bd. IV, Heft 2, 1905]. Il lavoro originale è in ungherese nel medesimo volume dello stesso periodico (pagg. 45-62 con 11 figure). Questo lavoro, non riportato nel Bot. Centralblatt, è venuto a mia conoscenza pel riassunto contenuto nel Just's Bot. Jahresbericht (1905) pubblicato nel 1907 e che potei consultare solo nel 1908.

le conclusioni del botanico ungherese sono basate sopra un errore di osservazione.

Espongo ora brevemente quanto io ho trovato [1]:

Nella corteccia secondaria delle radici di *Vitis vinifera*, in grado più o meno evidente a seconda delle diverse varietà, sono visibili, all'inizio del periodo vegetativo, delle zone radiali di tessuto in attivo accrescimento, poste nella porzione corticale dei raggi midollari. In generale si trovano due di tali zone per ciascun raggio midollare primario, lateralmente ai fasci liberiani; i raggi midollari secondari e terziari ne possono presentare anche una sola mediana. Queste serie radiali di cellule in divisione sono poste ordinariamente assai profonde spesso anche a contatto col cambio, ma pos-

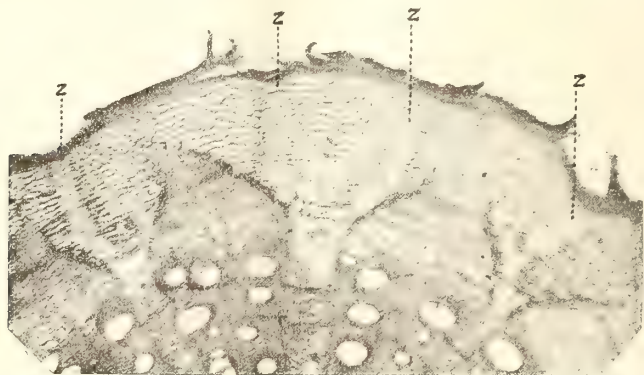



Fig. 1.

sono pure estendersi sino alla peridermide attraversando tutto lo spessore della corteccia, altre volte sono isolate in mezzo al parenchima corticale, oppure restano affatto periferiche in unione col fellogeno da cui si dirigono per breve tratto verso il cilindro centrale. Due zone periferiche vicine possono anche riunirsi in una sola con le loro estremità interne. La conseguenza diretta della proliferazione di queste serie radiali è *un accrescimento intercalare* dei raggi midollari corticali e per conseguenza anche di tutto il parenchima corticale. Per il suo significato fisiologico il tessuto che deriva da queste zone meristemali deve essere riguardato come un *aerenchima* che viene originato in corrispondenza delle lenticelle peridermiche. La fig. 1 mostra la localizzazione di queste serie meristemali in una radice di Negro-amaro (Lecce) raccolta nei primi giorni di giugno. In questa stagione la localizzazione dell'aerenchima è bene indicata dal contrasto del colore giallo, che presentano le grosse pareti cellulari del parenchima che ha

[1] Le ricerche bibliografiche che per ora ho fatto intorno all'argomento mi fanno ritenere che nessun botanico (tolto Szigethi-Gyula) siasi occupato del particolar modo di ispessimento intercalare della corteccia di cui parlo in questa Nota preventiva.

svernato, con l'assoluta mancanza di colorazione delle sottili membrane delle cellule in proliferazione. Al momento della ripresa della vegetazione nella radice di molte viti viene a costituirsi come un sistema di venature di tessuto ricco d'intercellulari ripieni di aria. Questo aerenchima è sempre separato dal fascio liberiano da uno, due o più strati di cellule, gli elementi neoformati costituiscono solamente del parenchima corticale, *mai* del parenchima del libro come afferma Szigethi-Gyula.

Nella *Vitis vinifera* la formazione di un aerenchima può continuare anche nella corteccia terziaria in un modo però molto meno evidente. Nella *V. labrusca*, *aestivalis*, gl'ibridi fra queste due viti e quelli con *V. Riparia* e *V. Cinerea* o *V. vinifera* le zone radiali meristemali si formano ordinariamente nella corteccia secondaria, cessano quasi del tutto in quella terziaria.

Nella *V. Riparia* e *V. Rupestris* e gl'ibridi fra questi due vitigni si presentano le zone radiali di aerenchima solo nella corteccia secondaria, poco sviluppata e di una breve durata, cadendo la peridermide periciclica anche nel primo anno di età della radice. Nella *V. Berlandieri* e nella *V. Rotundifolia* per quanto il parenchima corticale sia molto sviluppato, le zone di accrescimento radiali sono poco sviluppate e difficilmente si vedono. Lo stesso può dirsi per le varie specie di *Cissus*.

La formazione delle lenticelle nel periderma periciclico, nelle viti che conservano questo tessuto sino al III anno, incomincia quasi sempre al II anno di età dopo l'esfogliazione dello strato suberoso più esterno. Le zone meristemali originanti l'aerenchima sono quindi ben visibili nella radice della vite nostrale all'inizio del III periodo di vegetazione.

Riguardo al secondo meristema presupposto da Szigethi-Gyula io devo dichiarare che esso non esiste affatto. L'arco di cellule che riunisce l'estremità esterna di due fasci liberiani, dapprima riuniti in uno solo, e che si separano per la formazione intercalare di un raggio midollare, è costituito da cellule a pareti leggermente ispessite, un rudimento di sclerenchima. Queste cellule nella divisione longitudinale del fascio vengono stirate tangenzialmente e quelle ancora in grado di dividersi seguono l'accrescimento comune del raggio midollare e del soprastante parenchima corticale. La fig. 2 rappresenta l'originarsi di un raggio midollare secondario ed è visibile l'arco di cellule che segna il limite esterno del fascio liberiano primieramente unico.

L'ipotetico meristema del botanico ungherese dovrebbe occupare la posizione dell'arco *C*.

Szigethi-Gyula è stato certamente tratto in errore dalla proliferazione attivissima che le cellule del parenchima corticale e talvolta anche del parenchima liberiano presentano in questa regione sotto lo stimolo della puntura fillosserica. Nella radice sana, nello stato normale *mai* si verifica niente

di simile. E del resto anche nel caso della formazione di una tuberosità mediante questa iperplasia si ha sempre la produzione di cellule di uno stesso tipo e in una sola direzione (centripeta), e non, come afferma Szigethi-Gyula una proliferazione in due direzioni opposte paragonabile a quella del cambio.

Le iperplasie dovute alle punture della fillossera non devono far presupporre come necessaria l'esistenza di zone meristemali speciali irritabili.

Nello strato più esterno della corteccia l'irritazione della puntura fillosserica può produrre ovunque iperplasie più o meno estese le quali danno origine alle comuni tuberosità superficiali tanto nella vite nostrale che in quelle americane.

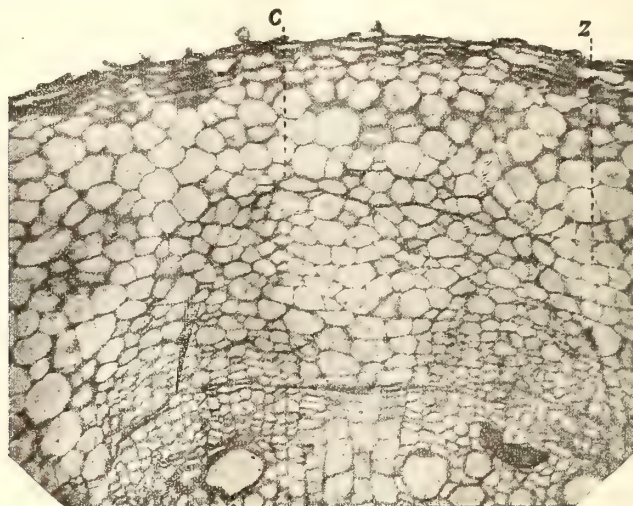



Fig. 2.

Solo nel caso delle tuberosità sottoperidermiche di 2° grado si può parlare della necessità dell'irritazione di un meristema preesistente, inerente alla struttura normale della radice. Perchè infatti sono le zone radiali profonde, originanti l'aerenchima, che, in seguito all'azione indiretta della fillossera, prendono parte attiva alla formazione di queste tuberosità, che sono caratterizzate dal possedere appunto due zone radiali di accrescimento poste molto profondamente nella porzione corticale di un raggio midollare primario (fig. 3).

Una proliferazione anormale di queste zone meristemali avviene anche in quelle radici che sono mantenute in un'atmosfera umida fuori del terreno, per es. nello sfagno. In corrispondenza di una lenticella si forma allora una vera intumescenza e la peridermide si spezza sotto la pressione dei tessuti sottostanti iperplastici. Anche nel caso della formazione di una radichetta secondaria in una radice legnosa le zone radiali di meristema en-

trano in azione funzionando frequentemente come tessuto fellogenico limitando esse appunto i bordi dell'apertura che nel parenchima corticale si verifica al passaggio della radichetta neoformata.

Le tuberosità di 2° grado, dovute a un'alterazione dei tessuti profondi sono, come ho già dimostrato, in altri lavori, le più gravi.

Sembrerebbe dunque che il presentare negli strati profondi della corteccia secondaria della radice delle cellule a proprietà meristemali dovesse costituire per un vitigno una condizione d'inferiorità riguardo al grado di resistenza contro la fillossera. Ora ciò è vero ma in un modo assai relativo.

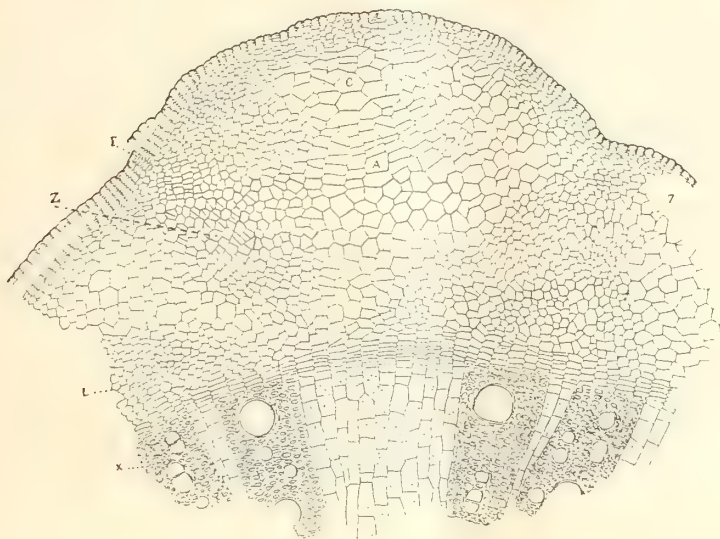



Fig. 3·

Infatti l'esistenza delle zone meristemali corticali non rappresenta la condizione sufficiente per determinare senz'altro la formazione di tuberosità di 2° grado. Occorre anche che certe proprietà specifiche d'irritabilità e di reazione allo stimolo dell'azione fillosserica sieno possedute da queste cellule meristemali. Il cambio per es. mentre di frequente è irritato e diventa iperplastico nelle radici della vite nostrale non reagisce in alcun modo nelle viti di elevata resistenza. L'*Aramon* × *Rupestris* Ganzin nn. 1, 2 e 9, per citare un esempio molto istruttivo, possiede, nella corteccia secondaria delle radici, delle zone meristemali profonde, ma solo eccezionalmente questo vitigno forma delle tuberosità di 2° grado, non proliferando il meristema dell'aerenchima sotto lo stimolo della lesione fillosserica. È interessante notare come in natura si verifichino delle condizioni tali di terreno e di clima, per le quali anche la vite nostrale non presenta irritabilità in queste cellule

meristemali profonde producendo in tal caso delle tuberosità superficiali come un vitigno americano di una sufficiente resistenza.

La *V. Rupestris* possiede pure nella corteccia secondaria (fino nel I anno di età sostituita da quella terziaria) delle zone di accrescimento intercalare radiali, ma mai ho notato la loro proliferazione in seguito alle punture della fillossera. Nel caso dell'*Aramon* × *Rupestris* Ganzin può dirsi che della vite europea possiede in massima parte i caratteri istologici, come la permanenza sino al III anno di età della corteccia secondaria con la formazione di zone di accrescimento radiali, ma per alcune proprietà fisiologiche questo vitigno partecipa della *Rupestris* dalla quale ha ereditato la minima irritabilità delle cellule meristemali profonde. A questo riguardo ho trovato che per gl'ibridi europeo-americani le condizioni speciali necessarie perchè si verifichi uno stato d'irritabilità e la facoltà di reagire con un'attiva proliferazione possono realizzarsi in natura, come ben dimostra lo stesso *Aramon* × *Rupestris* che in Sicilia presenta, per quanto non frequenti, delle tuberosità di 2° grado eguali a quelle della vite nostrale.

I fatti ora brevemente esposti fanno intendere come realmente esista una correlazione fra la struttura anatomica normale della radice e il grado di gravità delle alterazioni che seguono alle punture della fillossera. Un tal rapporto, come si è visto, non è però assoluto, nella sua valutazione occorre sempre tener conto di un'altra serie di fattori difficili a determinarsi, dipendenti contemporaneamente dall'attività fisiologica della pianta e dall'ambiente. Sarà oggetto di ulteriori ricerche lo studio della natura e del modo d'intervenire di questi fattori nel complesso fenomeno della formazione delle tuberosità.

CORRISPONDENZA

Il Presidente Blaserna dà comunicazione dei ringraziamenti fatti inviare da S. M. il Re e dalla Regina Madre all'Accademia per i seguenti telegrammi di felicitazioni e di auguri trasmessi da lui alle LL. MM. in occasione dei loro genetliaci a nome dell'Accademia stessa.

Eccellenza Generale Ponzio-Vaglia, Ministro Casa Reale
San Rossore.

Nome Accademia Lincei, posta sotto Augusto Patronato di S. M., prego V. E. voler esprimere nostri profondi devoti ossequi con l'augurio che tutti i suoi desideri si compiano per la gloria del paese e la felicità del popolo. Nella tipografia Lincei ho ammirato stampa energicamente iniziata della grandiosa opera che porrà l'amato Sovrano fra i più illustri numismatici del mondo.

Presidente: P. Blaserna.

Senatore Blaserna Presidente R. Accademia Lincei
Roma.

Sua Maestà ha accolto le nobili espressioni di augurio da lei riferite, con gradimento pari all'alta deferenza che ha per l'insigne Istituto cui ella presiede, ringraziandola cordialmente della efficace devota manifestazione. La Maestà Sua desidera che V. S. On.ma si renda interprete del real grato animo verso gli illustri suoi colleghi.

Il Ministro: E. Ponzio Vaglia.

S. E. Marchesa di Villamarina Dama d'Onore di S. M. la Regina Madre
Stupinigi.

In nome Accademia Lincei e mio prego V. E. di esprimere all'Augusta Sovrana le nostre devote felicitazioni per la ricuperata salute, ed il vivissimo augurio che la salute perduri, affinchè la Maestà Sua possa svolgere interamente l'Alta Sua vita intellettuale in mezzo all'amore e l'ammirazione del paese.

Il Presidente: Blaserna.

Presidente Reale Accademia Lincei — Roma.

Sua Maestà la Regina Madre molto sensibile dell'affettuoso devoto pensiero, ringrazia di cuore Lei e componenti cotesta Reale Accademia delle felicitazioni e degli auguri gentili graditissimi.

La Dama d'Onore: Marchesa Di Villamarina.

OPERE PERVENUTE IN DONO ALL'ACCADEMIA
presentate nella seduta del 21 gennaio 1909.

Abetti G. — Jerkes Observatory. Fotografie solari (Tavole).

Arcangeli G. — Sulla scoperta delle macchie solari e delle facole. Pisa, 1909, 4°.

Arctowski H. — Les variations séculaires du climat de Varsovie (Odbitka z, Prae matematykzno-fizycznych cc XIX). Warsawa, 1908. 8°.

Arnould V. — Le mode planétaire. Chap. IV. Bruxelles, 1909. 8°.

Barraia E., Mattirolo O., Negri G., Gola G., Cassano G., Couvert C. G. — Il botanico Giovanni Francesco Re. La vita, le opere, le onoranze. Torino, 1909, 8°.

Beattie J. C. — Report of a Magnetic Survey of South Africa. London, 1909. 4°.

Beljankin J. — Exemple d'une force centrale telle qu'un point matériel peut décrire une courbe du 2ème ordre. S. l. et a. 8°.

Bellini E. — Nettari extranuziali nella Paulownia imperialis Sieb. e Zucc. (Annali di Botanica, VII, f. 3). S. a. 1909. 8°.

Bellini E. — L'aereo Brown e l'aereo Artom. (Ass. elettrotecn. Ital. Atti, vol. XIII, f. 1). Milano, 1909. 8°.

Bellini E. — Das Fundamentalprinzip des Systems für gerichtete drahtlose Telegraphie und Telephonie Bellini-Tosi. (Jahrbuch der drahtlosen Telegraphie und Telephonie etc. Sonderabzug). Leipzig, 1909. 8°.

Bellini E. — Ueber einige Luftgebilde für gerichtete drahtlose Telegraphie. (Jahrb. d. drahtl. Telegraphie und Telephonie). Leipzig, 1909. 8°.

Bellini E. — Das Fundamentalprinzip des Systems für gerichtete drahtlose Telegraphie und Telephonie Bellini-Tosi (Jahrb. d. drahtl. Telegraphie und Telephonie). Leipzig, 1909. 8°.

Bellini e Tosi. — Il Radiogoniometro. (Ass. elettr. tecn. ital. Atti, vol. XIII, f. 1). Milano, 1909 8°.

Bellini et Tosi. — Électricité. Télégraphie sans fil par ondes dirigées. (Extr. des Comptes Rendus hebdom. des Séances de l'Acad. des Sciences. 11 Mai, 1908). Paris, 1908. 4°.

Bellini E. et Tosi A. — La portée et les avantages des aériens dirigeables et la radiogoniométrie Bellini-Tosi. (La Lumière électrique. Revue universelle d'Electricité. T. V, 2e série). S. l. et a. 8°.

Bellini E. and Tosi A. — A Directive System of Wireless Telegraphy. (From the « Proc. of the Physical Soc. of London », XXI, oct. 1908). S. l. 1908. 8°.

Berlese A. — Monografia dei Myrientomata. Sistematica e Morfologia esterna, Morfologia interna. (Dal « Redia », vol. VI, 1). Con 17 tavole Firenze, 1909. 8°.

Bernardi G. — Sulla ricerca delle soluzioni intere e positive dell'equazione $ax + by = k$ quando i tre numeri noti a, b, k sono interi e positivi. (Dagli « Atti della Soc. Ital. per il progresso delle scienze ». Firenze, 21 sett. 1908). Roma, 1909, 8°.

Bonacelli B. — Relazioni di Eterologla fra gli elementi nel sistema periodico. Roma, 1909. 4°.

Boselli P. — Domenico Carutti. Saluto di Cumiana alla salma di D Carutti. Torino, 1909. 4°.

Campbell C. — A proposito di una nota sui precursori nell'applicazione degli insetti carnivori a difesa delle piante coltivate. (Dal « Redia », VI, f. 1). Firenze, 1909. 8°.

Campbell C. — Sulla biologia e patologia dell'olivo (*Olea Europaea* L.). Re-

lazione svolta in Roma all'Ass. gen. della Soc. Naz. degli Olivicoltori. Maggio 1909. Roma, 1909. 8°.

Caruso G. — Corso d'Agraria. Agronomia secondo le lezioni date nella R. Univ. di Pisa dal prof. Torino, 1909. 8°.

Catalogo astrofotografico 1900, o, Zona di Catania fra le declinazioni + 46° E + 55°. Vol. V, parte I: declinazione + 50° A + 52°, ascensione retta 0^h A 3^h. — Appendice al vol. V, parte I. Vol. VI, parte I: declinazione + 51° A 53°, ascensione retta 0^h A 3^h. Catania, 1909. 8°.

Cavaccini A. — Tavole per la trasformazione dei gradi sessagesimali in gradi centesimali e viceversa. Napoli, 1909. 4°.

Celoria G., Rajna M., Gabba L. — Differenza delle longitudini fra Milano osservatorio astronomico di Brera e Crea punto trigonometrico di 1. ordine della rete geodetica italiana. (R. Commissione Geodetica Ital.). Milano, 1909. 4°.

Clermont-Ferrand et le Puy de-Dôme (Congrès de l'Association Française pour l'avancement des Sciences 1908). Clermont-Ferrand, 1908. 8°.

Colomba L. — Ricerche litologiche e chimiche sulle formazioni vulcaniche della serie Vijongo (Fort Portal). Sopra alcuni minerali del Ruwenzori. (Estr. dal vol. II dell'opera « Il Ruwenzori ». Relazioni scient.). Torino, s. a. 8°.

Colomba L. — Osservazioni mineralogiche e litologiche sull'alta valle della Dora Riparia (Rocce minerali della Beaume, Oulx). Padova, 1909. 8°.

Colomba L. — Relazioni fra le densità e le costanti cristallografiche in alcuni gruppi di sostanze. I, II. (R. Accad. d. Scienze di Torino, 1908-09). Torino, 1909. 8°.

Colomba L. — Sulla supposta esistenza di lamelle secondarie di geminazione nei feldispati plagioclasici. Roma, 1909. 8°.

Conte A. — Trisezione e divisione di un angolo in un numero qualsiasi di parti. Foggia, 1909. 4°.

Cvijić J. — Bildung und Dislozierung der Dinarischen Rumpffläche. (Abdruck aus Dr. A. Petermann Georg. Mitt. 1909. H. VI). Gotha, 1909. 4°.

D'Achiardi G. — Guida al corso di mineralogia. Mineralogia speciale. Pisa, 1910. 8°.

Da Cunha P. J. — Nota sobre a divisão das series. (Extr. do Annuario de la Escola Polyt. de Lisboa, 1908-09). Lisboa, 1909. 8°.

De Blasio A. — L'età della pietra nel Salernitano. (Rivista d'Italia, fasc. del giugno 1901). Roma, 1909. 8°.

Della Valle P. — L'organizzazione della cromatina studiata mediante il numero dei cromosomi. (Estr. dall' « Arch. Zool. », vol. IV, f. 1). Napoli, 1909. 8°.

Desbuissons L. — La Vallée de Binn (Valais). Lausanne, 1909. 8°.

Eydoux D. Maury L. — Les glaciers orientaux du Pic Long-Pyrénées centrales. (Extr. de « La Géographie » du 16 juillet 1907). Paris, 1908. 8°.

Festschrift herrn Professor Dr. J. A. Palmén zu seinem 60. Geburtstage am 7 November 1905 gewidmet von Schülern und Kollegen. Band I-II. Helsingfors, 1905-1907. 8°.

Festschrift der Physikalisch-Medizinischen Sozietät zu Erlangen zu Feier ihres 100jährigen Bestehens am 27 Juni 1908. Erlangen, 1908. 8°.

Forti A. — Studî per una monografia del genere Pyxilla (Diatomee) e dei generi affini. (Dalla « Nuova Notarisia », serie XX, gennaio 1909). Padova, 1909. 8°.

Frojo S. — Le scuole di Agricoltura. (Estr. dalla Rivista « L'Economista dell'Italia moderna ». Anno XLII, n. 23). Tropea, 1909. 8°.

Frost E. B. — The Yerkes observatory Williams Bay, Wisconsin. (The Univ. of Chicago). Chicago, 1909. 8°.

Gerste S. J. — Notes sur la Médecine et la Botanique des anciens Mexicains. Rome, 1909. 8°.

Gigliori I. — La Canfora italiana. (Atti del VI Congr. internaz. di Chimica applicata. Roma, 1906). Roma, 1908. 8°.

Gigliori I. — A difesa dei castagneti. Contributi di una inchiesta sulle presenti condizioni dei castagneti in Italia, ecc. (Soc. degli Agricoltori italiani)l Roma, 1908. 8°.

Gigliori I. — Nuovi concetti e nuove esperienze nella concimazione ed inoculazione dei terreni. (Conferenza tenuta in Faenza, il 30 agosto 1908, al Congr. degli Agric. ital.). Roma, 1908. 8°.

Gilson G. — Le Musée propédeutique. Essai sur la création d'un organisme éducatif extra-scolaire. (Extr. des « Annales de la Soc. roy. zoolog. et min. de Belgique », XLIV, 1909). Bruxelles, 1909. 8°.

Goupillière H. (de la). — La loi des aires dans le mouvement avec liaisons. (Extr. du « Journal de Sciencias mathematicas, phys. ecc. », 2e série, t. VII, n. xxxiii). Lisbonne, 1908. 8°.

Goupillière H. (de la). — Potentiel du temps des parcours. (Extr. des « Annales de la Soc. scient. de Bruxelles »). Louvain, 1909. 8°.

Goupillière H. (de la). — Oscillations des bennes non guidées. (Extr. des « Annales des Mines », juin, 1909). Paris, 1909. 8°.

Goupillière H. (de la). — Mémoires divers. Seconde Edition. Paris, 1909. 4°.

Greenhill G. — Une demonstration élémentaire de la formule de la pendule. L' « Enseignement math. », XIe année, n. 4). Paris, 1909. 8°.

Greenhill G. — La courbe balistique. (Extr. du « Mémorial d'artillerie navale », 2e livr., 1909). Paris, 1909. 8°.

Greenhill G. — Geometry of the motion of a spinning top. (Atti del IV Congr. intern. dei Matematici. Roma, aprile, 1908, vol. III: Meccanica, Fisica-mat.). Roma, 1909. 8°.

Griffini A. — Sulla « Gryllacris rubrinervosa » Serville, con appunti sul genere *Bibelona* Brunner e sulle « Gryllacris americane ». (Dal « Redia », VI, f. 1). Firenze, 1909. 8°.

Grimaldi G. P. e Accolla G. — Influenza delle scariche oscillatorie e del magnetismo sull'isteresi elastica del ferro per trazione. (Dagli « Atti dell'Acc. Gioenia di sc. nat. in Catania », serie 5a, vol. II). S. l. ed a. 4°.

Guidi C. — Contributo alla teoria degli archi elastici. (R. Acc. delle sc. di Torino, 1907-08). Torino, 1908. 8°.

Guidi C. — Risultati sperimentali su funi d'acciaio usate. (R. Acc. delle Scienze di Torino, anno 1908-09). Torino, 1909. 8°.

Guidi C. — Risultati sperimentali su cavi d'acciaio e di canapa. (R. Acc. delle scienze di Torino, anno 1907-08). Torino, 1908. 4°.

History of the Geological Society of Glasgow, 1858-1908, with Biographical Notices of Prominent Members. Glasgow, 1908. 8°.

Hjort J. — Report on Norvegian Fishery and Marine investigations. Vol. II, par. 1 e 2. Bergen, 1907. 8°.

Issel A. — Liguria Preistorica. Genova, 1908. 8°.

Iadanza N. — Geometria Pratica; lezioni date nel R. Politecnico di Torino. Torino, 1909. 8°.

Klebs E. — Uber antagonistische Therapie der Tuberkulose und reversible Phylogenese. (Sonderabd. aus der Berliner klin. Wochenschr, 1909 No. 33 o. 34) Berlin, 1909. 8°.

Klebs E. — Die Blindschleichen-Tuberkelbazillen und ihre Verwendung bei menschlicher und Warmblüter-Tuberkulose. (Sonder-Abd. aus der Deut. Aerzte-Zeitung. 15 oktob. 1908). Berlin, 1908. 8°.

Klebs E. — Ein Antagonist des menschlichen Tuberkelbacillus. (Sonderabd. aus der Berliner klin. Wochenschr. 1908, No. 6. Berliner medizinische Gesellschaft. Januar 1908). Berlin, 1907. 8°.

Klebs E. — Blindschleichen-Tuberkelbazillen und ihre Anwendung bei der Behandlung menschlicher und Warmblütertuberkulose. (Sonderabd. aus der Deutschen Medizin-Wochenschrift. Verein für innere Medizin in Berlin, Juli 1908). Berlin, 1908. 8°.

Klebs E. — Die Antagonistische Therapie der Tuberkulose. Leitsätze. (Tuberculosis. No. 7, Juli 1909). Berlin, 1909. 8°.

Klebs E. — Die Tuberkulose, Wesen und Behandlung (Separatabd. aus « Virchows Arch. » für pathol. Anat. 194 Band. Beiheft 1908). Berlin, 1907. 8°.

Klebs E. — Ueber einige weitere Ergebnisse meiner Forschungen zur Geschichte und Behandlung der Tuberkulose. Sonderabd. aus der Berliner klin, Wochenschr. 1908, No. 33). Berlin, 1908. 8°.

Klebs E. — Immunisation bei Tuberkulose (Separatabd. aus Virchows Arch. für pathol. Anat. etc. 190 Band. Beiheft). Berlin, l. a. 8°.

Kremann R. — Ueber katalytische Esterumsetzung II. (Sitzungsb. d. K. Akad. der Wissensch. in Wien. Math. naturw. Klasse. CXVI. Oktober 1907). Wien, 1907. 8°.

Kremann R. — Ueber die Fortexistenz von Doppelsalzen, im besonderen von Karnallit und Schönit in wässeriger Lösung. (Separat-Abd. aus dem Jahrb. k. k. Geol. Reichsanst. 1908. Bd. 58, 1 H.). Wien, 1908. 8°.

Kremann R. und Zitek A. — Die Bildung von Konversionssalpeter aus Natronsalpeter und Pottasche vom Standpunkt der Phasenlehre. (Sitzungb. der k. Akad. der Wissensch. in Wien. Math. naturw. Klasse CXVIII Jan. 1909). Wien, 1909. 8°.

Kremann R. — Ueber den Einfluss von Substitution in den Komponenten binärer Lösunsgleichgewichte (III. Mitt.) (Sitzungsb. d. k. Akad. der Wissensch. in Wien. Math. naturw. Klasse CXVII July. 1908). Wien, 1908. 8°.

Kremann R. und Philippi E. — Ueber den Temperaturkoeffizienten der molekularen Oberflächenenergie bei binären äquimolekularen Mischungen von Anilin und den drei isomeren Nitrophenolen. (Sitzungsb. der k. Akad. der Wissensch. in Wien. Math.-naturw. Klass. Bt. CXVII. July 1908. Wien, 1908. 8°.

Kremann R. und Hofmeier F. — Ueber die Hydrate der Selensäure. (Sitzungsb. der k. Akad. der Wissensch. in Wien. Math.-naturw. Klasse. CXVII July 1908). Wien, 1908. 8°.

Kremann R. — Beiträge zur Kenntnis isomorpher Mischungen. (Untersuchungen an den Systemen Chlornitrobenzol o, m, p-Bromnitrobenzol o, m, p). (Separat-Abd. aus dem Jahrbuche der k. k. Geol. Reichsanst. 1908, B. 58, 4 H.). Wien, 1907. 8°.

Kremann R. und Hüttinger K. — Ueber die Löslichkeit von Aluminiumhydroxyd in Aluminiumsulfatlösungen und zur künstlichen Darstellung von Alumian. (Separat-Abd. aus dem Jahrb. der k. k. Geolog. Reichsanst, 1908. B. 58, 4 H.). Wien, 1909. 8°.

Kremann R. — Bemerkungen zu der Veröffentlichung von M. J. Stritar und R. Fanto: « Ueber Glyceridverseifung und der Umesterung im homogenen System » (Separatabd. aus dem « Journal für praktische Chemie » N. F. B. 78). Leipzig, 1908. 8°.

Kremann R. — Ueber die binären Lösungsgleichgewichte zwischen Harnstoff und den drei isomeren Kresolen. (Sitzungsb. der k. Akad. der Wissensch. in Wien. Math.-naturw. Klasse CXVI. July 1907) Wien, 1907. 8°.

Kremann R. — Ueber die Verseifung der Ester mehrsäuriger Alkohole (Bemerkung zu den Mitteilungen von F. Mejer. Sonderabd. aus « Zeitschr. für Elektrochemie » 1907 Nr. 23. G. 307). Halle, s. a. 8°.

Kremann R. und Kerschbaum F. — Ueber die Löslichkeit von Kaliumjodid in Wasser und Wasser in Kaliumjodid bei tiefen Temperaturen. (Zeitsch. für

Anorg. Chemie etc. Sonder-Abdruck). Leipzig, 1908. 8°.

Kremann R. — « Zur Kenntnis isomorpher Mischungan » Nach experimentellen Versuchen der Herrn E. Dittler, P. Dolch, F. Hofmeier, R. Ehrlich und E. Philippi. (Separat-Abd. aus dem Physikal.-chem. Centralblatt, V, p. 611-613, a. 1908). S. l. et. a. 8°.

Lacroix A. — Sur le travail de la pierre polie dans le Haut-Oubanghi. (Extr. des Comptes rendus des séances de l'Acad. des Sciences. CXLVIII. 28 Juin 1909). Paris, 1909. 8°.

Lacroix A. — Inauguration du monument de Gérome de Lalande. Discours. Paris, 1909. 4°.

Lindholm W. A. — Die Mollusken des Baikal-Sees-Gastropoda et Pelecypoda. (Wissenschaftliche Ergebn. einer Zoologischen Expedition nach dem Baikal-Sec. Vierte Lieferung). Kiew, 1909. 4°.

Lockyer N., Baxandall F. E. and Butler C. P. — On the origin of certain Lines of the Spectrum of ε Orionis (Alnitam). (From the « Proceedins of the R. Society A. » Vol. 82, 1909). S. l., 1909. 8°.

Manasse E. — Contribuzioni allo studio petrografico della Colonia Eritrea. Siena, 1909. 4°.

Marié G. — Étude complémentaire sur la stabilité du matériel des chemins de fer. Théorie des déraillements. Profil des bandages (Extr. des Mém. de la Soc. des Ingénieurs civils de France. Bull. de Mai 1909). Paris, 1909. 8°.

Marié G. — Oscillations de lacet des véhicules de chemins de fer. (Extr des « Annales des Mines » 1er sém. 1909). Paris, 1909. 8°.

Mattirolo O. Fungi. (Dal Ruwenzori. Relazioni scient. Vol. I).

Mattirolo O. Species novae in excelsis Ruwenzori in expeditione Ducis Aprutii lestae. VI. Mycetes. (Annali di Botanica, Vol. VII, fasc. I). Roma, l. a. 8°.

Mattirolo O. — I Tartufi - Come si coltivano in Francia - Perchè non si coltivano e come si potrebbero coltivare in Italia. Note di una visita alle Tartufaie del Dipartimento di Vancluse. (R. Accad. d'Agric. di Torino). Torino, 1909, 8°.

Meli R. — Sulla corrente di lava leucitica (Leucitite) di Lunghezza presso Roma (dal Boll. della Soc. Geol. ital. XXVII f. III). Roma, 1908. 8°.

Meli R. — Notizie sopra alcune conchiglie fossili raccolte nei dintorni di Monte S. Giovanni-Campano in provincia di Roma (dal Boll. della Soc. Geol. Ital. XXVII, 1908, fasc. III). Roma, 1908. 8°.

Meli R. — Presentazione di calcari fossiliferi del circondario di Roma (dal Boll. della Soc. Geol. Ital. XXVII fasc. IV). Roma, 1908. 8°.

Meli R. — Rinvenimenti di denti fossili di elefanti in alcune località nuove, o interessanti per le provincia di Roma (dal Boll. della Soc. Geol. Ital. XXVII f. III). Roma, 1908. 8°.

Meli R. — Sopra un'altra meteorite caduta a Sant'Albano in Valdinizza nella provincia di Pavia (dal Boll. della Soc. Geol. Ital. XXVII f. IV). Roma, 1908. 8°.

Meli R. — Presentazione di una ippurite rinvenuta nella perforazione della galleria di Montorso sotto Sonnino (dal Boll. della Soc. Geol. Ital. XXVII fasc. IV). Roma, 1909. 8°.

Morello C. — Nuova scienza di guarire col sistema della natura con leggi organiche della composizione, funzionamento e conservazione dell'esistenza dell'organismo dell'uomo, e le leggi organiche della sanità, delle malattie, delle guarigione e della morte, Napoli, 1907. 8°.

Noriega Dulce A. — Algunas propiedades de las potencias de los numeros enteros. Valladolid, 1909. 16°.

Osservazioni meteorologiche e geodinamiche eseguite nel 1907 nell'Osservatorio del Seminario patriarcale di Venezia. (R. Ist. Veneto di Scienze. Ann. An. 1907-08). Venezia, 1909. 8°.

Palermo A. — La Terra sensibile e cosciente. Milano, 1909. 8°

Palladino P. — Du poids absolu des corps élémentaires et dépendance de leurs propriétés chimiques et physiques du poids absolu et de la forme. Genova, 1909. 4°.

Pascal E. — Sulla nuova teoria delle forme differenziali di ordine e grado qualunque. (Atti del XIV Congr. intern. di Matem., Roma 1908, vol. II, sez. I). Roma, 1909. 8°.

Peet T. Eric — The Stone and Bronze Ages in Italy and Sicily. Oxford, 1909 8°.

Petri L. — Ricerche sopra i batteri intestinali della Mosca olearia. (Memoria della R. Stazione di Patol. vegetale. Roma). Roma, 1909. 4°.

Pflüger E. — Meine Methode der quantitativen Analyse des Glykogenes und die Arteigenthümlichkeit der Substanzen des Thierleibes. Bonn, 1909. 8°

Pflüger E. — Ueber das Wesen der Eiweissstoffe. (Physiolog. Labor, in Bonn). Bonn, 1909. 8°.

Pickering E. C. — Foreign Associates of national Societies. (Reprint. from « The Popular Science Monthly » LXXIII. Oct. 1908). S. l. et a. 8°.

Pupovac P. — « Tres numeri pacis » P. π. a. Die drei Friedenszahlen als Harmonien von Kreis und Ellipse. Wien, 1909. 8°.

Rajna M. — Una discussione tra l'Osservatorio e un giornale politico quotidiano. Lettere e articoli. (Osserv. della R. Univ. di Bologna). Bologna, 1909, 8°.

Relazione della Commissione incaricata di giudicare i lavori presentati al terzo Concorso Pezzini Cavalletto pel premio di lire diecimila sul seguente tema proposto per la terza volta: Considerare con uno studio completo teorico-pratico quali siano allo stato attuale i risultati dell'energia elettrica alla trazione ferroviaria ecc. (Società d'Incoraggiamento in Padova). Padova. 1909.

Relazione per l'aggiudicazione del premio Morelli. Anno 1909. (Acc. R. delle Scienze di Torino). Bergamo, 1909. 8°.

Report of the State Earthquake Investigation Commission. Vol. I, parte I, II. Washington, D. C., 1908. 4°.

Reye Th. — Die Geometrie der Lage Dritte Abt. Vierte umgearbeitete und vermehrte Auflage, mit 3 Abbildungen im Text. Leipzig, 1910. 8°.

Roccati A. — Osservazioni geologiche nell'Uganda e nella Catena del Ruwenzori (Estratto dal vol. II dell'opera « Il Ruwenzori ». Relazioni scientifiche). S. l. n. d.

Roccati A. — Il supposto porfido rosso della Rocca dell'Abisso. (R. Accad. delle Scienze di Torino, 1908-1909). Torino, 1909. 8°.

Roccati A. — I minerali utili dell'Uganda. (Dal « Boll. della Soc. Geol. Ital. », XXVIII, I). Roma, 1909. 8°.

Russo A. — I mitocondri ed i globuli vitellini dell'oocite di coniglia allo stato normale ed in condizioni sperimentali. Contributo allo sviluppo del deutolecite ed alla differenziazione sessuale delle ova dei mammiferi. Nota I. (Ist. di Anat. e Fisiol. comparata della R. Univ. di Catania. Atti dell'Acc. Gioenia). S. l. ed a. 4°.

Russo A. — Sulla cromolisi delle cellule della granulosa durante il digiuno, e sul suo significato nella differenziazione sessuale delle ova dei mammiferi. Nota II. (Ist. d'Anat. e Fisiol. comparata della R. Univ. di Catania. Atti dell'Acc. Gioenia). S. l. et a. 4°.

Russo A. — Studien über die Bestimmung des weiblichen Geschlechtes. Jena, 1909. 8°.

Salmoiraghi F. — Alcuni saggi di fondo dei nostri mari. (Dai « Rend. del R. Ist. Lomb. ». Serie II, vol. XLII). Milano, 1909. 8°.

Salmoiraghi F. — Le sabbie delle depressioni di Samoti e di Badda sul confine fra l'Eritrea e la Dancalia. (Estr. dal « Boll. della Soc. geol. ital. ». XXVIII, f. I). Roma, 1909. 8°.

Sangiorgio G. — L'italianità dei Romani. Ricordo a Leopoldo Tiberi. Perugia, 1908. 8°.

Sauvageau C. — Sur le développement échelonné de l'Halopteris (Stypocaulon Kütz), Scoparia Sauv., et rémarques sur le Sphacelaria radians Harv. (Extr. du « Journal de Bot. ». 2e série, II, 1909). Paris, 1909. 8°.

Sauvageau C. — Au sujet des Huîtres de Marennes et de la Diatomée bleue. Lettre ouverte a Mr le prof. De Toni, suivie d'une Appendice. Bordeaux, 1909. 8°.

Schiaparelli G. — Di alcnne macchie osservate in Mercurio dal sig. Jarry Deslages la mattina del 19 agosto 1907. Annotazioni. (Dalla « Rivista di Astronomia e scienze affini », anno III, maggio 1909). Torino, 1909. 8°.

Sellerio A. — Le curve limiti di poligonali che si deformano con legge assegnata. (« Rend. del Circolo mat. di Palermo », XXVIII, 2° sem. 1909). Palermo, 1909. 8°.

Serretta F. — Il pensiero geologico attraverso i secoli. Analisi sulle ricerche vulcanologiche. Palermo, 1909. 8°.

Silvestri F. — A proposito di certe osservazioni sulla tignola dell'olivo. (Dal « Boll. del Laborat. di Zool. gener. e agraria nella R. Scuola sup. d'Agricolt. in Portici, vol. III). Portici, 1909. 8°.

Silvestri F. — Termitidae. (Estratto dal vol. I dell'opera « Il Ruwenzori ». Relazioni scientifiche). S. l. et a. 8°.

Silvestri P. — Contribuzioni alla conoscenza dei chilopodi. III. IV. Descrizione di alcuni generi e specie di Henicopidae e descrizione di alcuni generi e specie di Geophilomorpha. (Dal « Boll. del Laboratorio di Zool. gen. e agr. della Scuola sup. di Agric. in Portici », vol. IV). Portici, 1909. 8°.

Silvestri F. — Miriapodi. (Estr. dal vol. I dell'opera: « Il Ruwenzori ». Relazioni scientifiche). Milano, s. a. 8°.

Smith W. D. — The mineral resources of the Philippine Islands, with a Statement of the production of commercial mineral products during the year 1908. (Depart. of the Interior. The Bureau of science Manila). Manila, 1909. 8°.

Sprega A. — La sistemazione di piazza Colonna e le associazioni tecniche, artistiche, archeologiche e storiche di Roma. Roma, 1909. 8°.

The Star List of the American Ephemeris for the year 1909. (Supplement to the American Ephemeris and nautical Almanac for the year 1909). Washington, 1909. 8°.

Stiattesi R. — Spoglio delle osservazioni sismiche dal 1° dicembre 1903 al 30 novembre 1906. (« Boll. sismol. dell'Oss. Com. di Quarto-Castello »). Borgo S. Lorenzo, 1909. 8°.

Taramelli T. — Di un pozzo trivellato che raggiunge il pliocene marino presso Belgioioso. (Estr. dai « Rendiconti del R. Ist. Lomb. di sc. », XLII, 1909). Milano, 1909. 8°.

Todaro F. — Sulla Università di Messina. Interpellanza al Senato del Regno. (21 maggio 1909). Roma, 1909. 8°.

Welch W. H. — A Consideration of the Introduction of Surgical Anaesthesia. Boston, s. a. 8°.

Wellisch S. — Theorie und Praxis der Ausgleichungsrechnung. Erster Band. Elemente der Ausgleichungsrechnung. Mit einem Bildnisse von k. F. Gauss. Wien, 1909. 8°.

Zenneck J. — Ueber die Wirkungsweise der Sonder für gerichtete drahtlose Telegraphie. (Jahrb. d. drahtl. Telegraphie und Telephonie. B. 2. H. 1). Leipzig, 1908. 8°.

DISSERTAZIONI ACCADEMICHE

DELLE UNIVERSITÀ DI FREIBURG B., GIESSEN, KARLSRUHE, KÖNIGSBERG, STRASSBURG, WÜRZBURG.

I. — FREIBURG. B.

ARNDT F. — Untersuchungen über neue Derivate des o-Toluchinolins. Freiburg, 1908. 8°.

BARUCH M. — Beitrag zur Therapie der kongenitalen Defekte am Unterschenkel. Freiburg, 1908. 8°.

BAUER A. — Kritik eines neuaufgestellten Reifezeichens. Emmendingen, 1909. 8°.

BERLINER B. — Opticusatrophie bei Myxoedem. Freiburg, 1909. 8°.

BERNARD A. — Ein Beitrag zur Spontanheilung bei Netzhautablösung. Freiburg, 1909. 8°.

BERNSTEIN R. — Ueber Spina bifida, Freiburg, 1909. 8°.

BLUM R. — Die Bedeutung der Roentgenstrahlen für die Erkenntnis der anatomischen, physiologischen und pathologischen Verhältnisse des menschlichen Körpers. Berlin, 1907. 8°.

BOUCHÉ F. — Gegenseitige Beeinflussung von Adrenalin und Verdauungslösungen. Freiburg, 1909. 8°.

BRACHT E — Ueber Rechtslagerung der Aorta. Ein Beitrag zu den Missbildungen des Aortenbogens. Freiburg, 1908. 8°.

BRÜNINGS W. — Technische Grundlagen zur Endoskopie der Luft-und Speisewege. Wiesbaden, 1909. 8°

BÜHLER L. — Synthesen mit Blausäuresesquiehlorhydrat. Offenbach, 1908. 8°.

CHWILIWIZKAJA P. — Ueber die klinische Stellung der Involutionsmelancholie. Emmendingen, 1908. 8°.

CZARNO S. W. — Ueber die Schweren, nach Hebotomie beobachteten Komplikationen. Emmendingen, 1909. 8°.

DAVID E. — Beitrag zur Atmokausis uteri. Rostock. 1908. 8°.

DEMOLL R. — Die Mundteile der solitären Apiden. Leipzig, 1908. 8°.

DIAMANT B. — Ueber subkutane Verletzungen des Pankreas. Posen, 1908. 8°.

DUPRÉ M. — Stäbchenzellen bei progressiver Paralyse. Rostock, 1908. 8°.

EISENLOHR E. — Untersuchungen über die Aetiologie der Ozäna. Wiesbaden, 1908. 8°.

ELZE C. — Beitrag zur Histologie des embryonalen Sängetierdarmes. Freiburg, 1909. 8°.

FACH B. — Chemische Untersuchungen über Roterden und Bohnerztone. Freiburg, 1908. 8°.,

FAVRE F. — Die Ammoniten der unteren Kreide Patagoniens. Stuttgart, 1908. 8°.

FERGE A. — Ueber den Aufbau und die Entstehung des autochthonen Thrombus. Berlin, 1909. 4°.

FISCHER I. — Ueber Scleroedema neonatorum. Rostock, 1908. 8°.

FRAENKEL H. — Untersuchungen über Bz-Jodchinoline und ihre Derivate. Freiburg, 1908. 8°.

FRANK L. — Wirkung des Blutdrucks und Blutdruckmessung bei der Arteriosklerose. Freiburg, 1908. 8°.

FROMHERZ K. — Ueber Alkaptonurie. Strassburg, 1908. 8°.

GAABE G. — Der Gallertkrebs der Brustdrüse. Tübingen, 1908. 8°.

GALLMAN E. — Die Indikationen zum vaginalen Kaiserschnitt. Emmendingen, 1908. 8°.

GARTNER R. — Zur Kenntnis der Derivate des o-Jod-p-toluidins und der o-Jod-p-nitro-benzoësäure mit ein- und mehrwertigem Jod. Offenbach, s. a. 8°.

GAUPP O. — Derivate der Sulfoxylsäure. Freiburg, 1909. 8°.

Getzow G. — Ueber die vorzeitige Ablösung der normalsitzenden Placenta. Freiburg., 1909. 8°.

Geyer A. — Ueber die Einwirkung von Fünffach Chlor-und Bromphosphor auf Phenole und Merkaptane und über zyklische schwefelhaltige Verbindungen. Stuttgart, 1909. 8°.

Golant R. — Ueber die Wirkung der sinusförmigen Wechselströme auf den motorischen Nerven. Freiburg, 1908. 8°.

Goldschmidt I. — Beitrag zur Klinik und pathologischen Anatomie der Bindehauttransplantation. Freiburg, 1908. 8°.

Goldstein P. — Ueber die Röntgenbehandlung der malignen Geschwülste (mit besonderer Berücksichtigung der Karzinome). Emmendingen, 1909. 8°.

Gollin J. — Ueber sogen. essentielle Nierenblutungen und- Koliken mit einem kasuistischen Beitrag zu denselben. Borna-Leipzig, 1908. 8°.

Greven F. — Zur Kasuistik des Adenocarcinoms der Schilddrüse. Freiburg, 1906. 8°.

Gundlach A. — I. Zur Kenntnis aromatischer Aldehyde. II. Ueber Merkaptane der Antrachinonreihe. Offenbach, 1909. 8°.

Gunther W. — Zur Frage: An welchem Tage nach der Geburt soll die gesunde Wöchnerin das Bett verlassen? Emmendingen, 1907. 8°.

Hagemann R. — Beitrag zur Entstehung der sogen. Stigmata haemorrhagica ventriculi. Freiburg, 1909. 8°.

Hannemann B. — Ueber einen Fall von Syringomyelie. Emmendingen, 1908. 8°.

Harms C. — Zur Prophylaxe der Thrombose und Embolie ein Wochenbett. Freiburg, 1908. 8°.

Heidinger W. — Die Entwicklung der Sexualorgane bei Vaucheria. Berlin, 1908. 8°.

Heimann A. — Resultate der Operationen der Cruralhernien. Emmendingen, 1908. 8°.

Helbing A. — Ueber einen Fall von Tumor der Cauda equina. Karlsruhe, 1909. 8°.

Henius K. — Ueber die Abhängigkeit der Empfindlichkeit der Netzhaut von der Flächengrösse des Reizobjektes. Leipzig, 1908. 8°.

Hevesy G. v. — Ueber die schmelzelektrolytische Abscheidung der Alkalimetalle aus Aetzalkalien und die Löslichkeit dieser Metalle in der Schmelze. Freiburg, 1908. 8°.

Heymann H. — Ueber die moderne chirurgische Behandlung der diffusen eitrigen Peritonitis. Emmendingen, 1908. 8°.

Hildesheimer S. — Ein Beitrag zur Kenntnis der Akromegalie mit besonderer Berücksichtigung der Sehnervenbeteiligung. Freiburg, 1908. 8°.

Hoevel F. — Ueber die Komplikation von Kerzfehlern mit den Generationsvorgängen des Weibes. Emmendingen, 1908. 8°.

Hoffmann W. — Ueber den Wert des Alttuberkulins als diagnostisches Spezifikum in der Gynäkologie. Leipzig, 1908. 8°.

Horber W. — Nabelschnur-Anomalien als Todesursache der Kinder. (Mit besonderer Berücksichtigung eines poliklinischen Falles der Freiburger Geburtsanstalt durch unhren Knoten der Nabelschnur). Freiburg, 1909. 8°.

Kaiser R. — Die Therapie der Tuberkulose der Conjunctiva und Sklera unter besonderer Berücksichtigung der Milchsäure. Freiburg, 1909. 8°.

Kammer E. — Ein Fall von Riesenzellenxanthosarkoma und über das Xanthom im Allgemeinen. Emmendingen, 1907. 8°.

Kapuscinsky W. — Zur Kenntnis der Retinitis pigmentosa, besonders derjenigen ohne allgemeine Hemeralopie. Freiburg 1908. 8°.

Katzenellenbogen I. — Ophthalmoblennorrhoea Neonatorum. Emmendingeu, 1909. 8°.

Kauert W. — Der vor-und frühzeitige Blasensprung. Aetiologie, Therapie und

Prophylaxe mit klinischen Untersuchungen über 400 Fälle aus der Universitäts-Frauenklinik Freiburg i. Br. Freiburg, 1908. 8°.

Kaufmann G. — Zur Nachbehandlung von Laparotomien. Freiburg, 1908 8°.

Kettner W. — Ueber 100 Myomoperationen. Aus der Universitätsfrauenklinik Freiburg i. Br. (Krönig) (Oktober 1904 bis Dezember 1906). Emmendingen, 1907. 8°.

Koch W. — Ueber das Verhalten von Lignozellulose beim Erhitzen mit Wasser unter Druck. Offenbach, 1909. 8°.

Kochmann W. — Beiträge zur Kenntnis der Bz-Chinolin-p-Merkaptane. Freiburg, 1909. 8°.

Kondring H. — Beiträge zur Frage des Querulantenwahns. Würzburg, 1908. 8°.

Krause H. — Ueber aknte infektiöse Osteomyelitis der Patella. Freiburg, 1909. 8°.

Kroeck A. — Ein Falle von Friedreich'scher Krankheit. Emmendingen, 1908. 8°.

Kruse H. H. — Ueber Lumbalanaesthesie mit besonderer Berüchsichtigung der Beckenhochlagerung und der Densität des injizierten Mittels. Emmendingen, 1908. 8°.

Krusinger H. — Die klinische Bedeutung des Vorwassermangels, zugleich eine Studie der Physiologie des Fruchtwassers. Emmendingen, 1909. 8°.

Kühn A. — Die Entwicklung der Keimzellen in den parthenogenetischen Genarationen der Cladoceren Daphnia pulex de Geer und Polyphemus pediculus De Geer. Leipzig, 1908. 8°.

Lambrecht W. — Geschwefelte Abkömmlinge der Benzylidenacetophenons. Freiburg, 1909. 8°.

Langenbach W. — Implantation der Ureteren ins Rectum. Rastatt, 1908. 8°.

Lenz R. — Chemische Untersuchungen über Laterit. Freiburg, 1908. 8°.

Levy W. — Die Bolustherapie, ihre Geschichte und Begründung durch Empirie und Experiment. Freiburg, 1908. 8°.

Liefmann E. — Zur Klinik der Tubentuberkulose. Freiburg, 1908. 8°.

Loewenstein E. — Ueber die operativen Erfolge bei chronisch-eitrigen Adenexerkrankungen. Hamburg, 1909. 8°.

Löhmann E. — Studien über den Verlauf der Sandmeyerschen Reaktion bei Bromamidochinolinen. Friburg, 1908. 8°.

Maier W. — Die Kontaktzone des Mt. Tibidabo bei Barcelona. Freiburg. 1908. 8°.

Marschalkowitsch M. — Ueber Blasenscheiden- und Blasencervixfisteln. Freiburg. 1909. 8°.

Meyer H. — Geologische Untersuchungen am Nordostrande des Surettamassives im südlichen Graubünden. Freiburg, 1909. 8°.

Milmann E. — Ueber die Cervixdilatation nach Bossi. Emmendingen, 1909. 8°.

Minski L. — Zur Frage der Tuberkuloseheilung im frühen Kindesalter. Emmendingen, 1908. 8°.

Moos S. — Ueber septischen Abortus. Berlin, 1909. 8°.

Mühlinghaus P. — Beiträge zur Kenntnis der Einwirkung von Fünffachbrom- und Fünffachchlorphosphor auf Phenolalkyläther, aromatische Ester und Phenole. Freiburg, 1908. 8°.

Niederhof G. — Ein Fall von intrauterin erworbener Streptokokkenpneumonie bei stehender Blase. Emmendingen, 1909. 8°.

Penner C. — Ueber Pyelitis. Emmendingen, 1908. 8°.

Popp J. — Zur Melancholiefrage. Freiburg, 1909. 8°.

Prytek A. — Die Behandlung der Placenta praevia an der Freiburger Universitäts-Frauenklinik in den Jahren 1904-1908. Potsdam, 1909. 8°.

Rabinowitsch L. — Beiträge zur Therapie der Eklampsie (mit besonderer Berücksichtigung der Nierendekapsulation. Emmendingen, 1909. 8°.

Remmers G. — Aetiologie und Prophylaxe der postoperativen Thrombose und Embolie. Freiburg, 1908. 8°.

Rieth A. — Puerperale Mortalität und

Morbidität in ihrer Abhängigkeit von Geburtsleitung und Vochenbettdiätetik. Freiburg, 1908. 8°.

Roesicke A. — Ueber Disulfide mit benachbarten Doppelbindungen. Berlin, 1908. 8°.

Rosenow E — Ueber das Verhalten des synthetischen Muskarins im Tierkörper. Berlin, 1909. 8°.

Rothe A. v. — Ueber ein mannskopfgrosses Myom der Harnblase. Freiburg, 1908. 8°.

Sandberg A. — Die spontane Uterus-Ruptur ihre Aetiologie und Behandlung. Freiburg, 1909. 8°.

Saurborn W. — Ueber feuchte und trockene Asepsis bei Laparotomien. Freiburg, 1908. 8°.

Scheffelt E. — Die Capepoden und Cladoceren des Südlichen Schwarzwaldes. Stuttgart, 1908. 8°.

Schering H. G. — Chemische Untersuchungen über Löss und Lehm. Freiburg, 1909. 8°.

Schmidtpott E. — Ueber sekretorische Krisen bei Tabes dorsalis. Unter besonderer Berücksichtigung eines Falles mit sekretorischen Mammakrisen. Freiburg, 1908. 8°.

Schuckmann W. v. — Ueber die Einwirkung niederer Temperaturen auf den Fortgang der inneren Metamorphose bei der Puppe von Vanessa urticae. Leipzig, 1909. 8°.

Schwab E. — Technik und Indikationen der künstlichen Sterilisation der Frau. Emmendingen, 1908. 8°.

Schwan A. — Die Prophylaxe der Nabelinfektion beim Neugeborenen. Emmendigen, 1909. 8°.

Seitz A. — Tuberkulose und Infantilismus Bonn, 1909. 8°.

Seligmann S. — Klinische Untersuchungen über Spätwirkungen nach Lumbal-Anästhesie angestellt an 100 Fällen der Universitäts-Frauenklinik zu Freiburg i. Br. Emmendingen, 1909. 8°.

Simon G. — Ueber alkoholische Pseudoparalyse und ihre Differentialdiagnose. Emmendingen, 1908. 8°.

Simon J. — Ueber die Geschichte und therapeutische Anwendung der Sehnen-Transplantation. Tilsit, 1908. 8°.

Simon W. V. — Ueber Pigmentierungen im Darm mit besonderer Berücksichtigung des Wurmfortsatzes. Wiesbaden, 1909. 8°.

Smollny M. — Ueber das Kalium-Xanthogenat als analytisches Fällungsmittel. Stuttgart, 1908. 8°.

Stern F. — Beiträge zur Frage nach Verlauf und Ausgang der Katatonie. Berlin, 1909. 8°.

Stern K. — Besteht eine Abhängigkeit der Kopfgrösse des Neugeborenen von der des Vaters oder der Mutter? Freiburg, 1908. 8°.

Steudemann H. — Ein Paralytiker als Mörder. Freiburg, 1909. 8°.

Storath E. — Ueber Granulationsentwicklung und Epithelisierung bei Defekten der äusseren Haut, besonders unter Crurin- und Zink-Pasten-Behandlung. Freiburg, 1908. 8°.

Süpfle K. — Die Vaccineimmunität. Eine kritische und experimentelle Studie. München, 1908. 8°.

Tauern O. D. — Ueber das Auftreten des Kerrphänomens in Gläsern. Freiburg, 1909. 8°.

Tausent M. — Ueber Disulfide mit benachbarten Doppelbindungen. Thiuramdisulfide. Phenylsulfurethansulfür. Freiburg, 1909. 8°.

Ter-Mowsisjanz J. — Ueber die Enteroptose. Freiburg, 1908. 8°.

Thomas F. — Verzögerung und Beschleunigung chemischer Vorgänge durch Licht. Freiburg, 1908. 8°.

Traugott M. — Ueber die Aetiologie der totalen Uterusinversionen infolge von Tumoren. s. l. et a. 8°.

Ulrich M. — Beiträge zum klinischen Bilde der progressiven Paralyse. Berlin, s. a. 8°.

Veit O. — Ueber Sympodie. Wiesbaden, 1908. 8°.

Vogt W. — Synthesen in der Imidazolreihe. Philippsburg, 1908. 8°.

Voit M. — Das Primordialcranium des

Kaninchens unter Berücksichtigung der Deckknochen. Ein Beitrag zur Morphologie des Säugetierschädels. Wiesbaden, 1909. 8°.

Volkmann K. T. — Ueber den Einfluss der Temperatur auf die Geschwindigkeit chemischer Vorgänge. Düsseldorf, 1908. 8°.

Waechter H. — Ueber Carcino-sarcome der Schilddrüse. Freiburg, 1909. 8°.

Walder A. — Zur chirurgischen Behandlung der freien Puerperalperitonitis. Emmendingen, 1908. 8°.

Weiss S. — Ueber die Infiltrationen der Hirngefässe bei der progressiven Paralyse. Berlin, 1908. 8°.

Weissgerber F. — Kritische Betrachtungen über die Zweckmässigkeit alter und neuer Wochenbettsdiätetik. Emmendingen, 1908. 8°.

Welsch A. — Ueber das Vorkommen und die Verbreitung der Sterine im Tier- und Pflanzenreich. Offenbach, 1909. 8°.

Wesch A. Ueber Chromsäurederivate. Offenbach, s. a. 8°.

Wittmann J. — Ueber Derivate de p-Nitrothiophenols. Freiburg, 1908. 8°.

II. — Giessen.

Adloff P. — Die eitrig-jauchige Hufgelenkentzündung des Pferdes. Stuttgart, 1909. 8°.

Albien W. — Untersuchungen über intrauterine Tuberkuloseinfektion. Jena, 1909. 8°.

Alexander E. — Ueber die Entzündung der Kronbeinbeugesehne am Vorderfusse des Pferdes. Stuttgart, 1909. 8°.

Anthes H. — Ueber die Bildung von Arsenwasserstoff bei der Einwirkung arsenhaltiger Schwefelsäure auf Zink, Eisen und Blei. Frankfurt, 1909. 8°.

Banzhaf F. — Einwirkung normaler Tiersera auf Rotlaufbazillen. Stuttgart, 1909. 8°.

Basel F. — Beitrag zu den Neubildungen am Auge des Pferdes. Berlin, 1909. 8°.

Beck O. — Die Behandlung der Akarus-Räude des Hundes. Giessen, 1909. 8°.

Becker S. — Die Stammesgeschichte der Seewalzen. Giessen, 1908. 8°.

Berlin J. — Zur Kasuistik der Schussverletzungen des Auges. Giessen, 1908, 8°.

Berliner K. — Akute Psychosen nach Gehirnerschütterung. Halle, 1908. 8°.

Beschke E. — Ueber die Kondensationsprodukte von 2,7 Dioxynaphthalin mit aromatischen Aldehydammoniaken und deren Spaltung. Giessen, 1908. 8°.

Block F. — Untersuchungen über Aspirin, Novaspirin und Aspirophen. Borna-Leipzig, 1909. 8°.

Bode G. — Studium der Einwirkung von Grignard-Lösungen auf organische Halogen-Ammonium-Verbindungen. Giessen, 1909. 8°.

Böhmer G. — Ueber die Systematik der Hafersorten sowie über einige züchterisch wichtige Eigenschaften der Haferispe. Giessen, 1908. 8°.

Böhmer J. — Ueber den Kaiserschnitt an der Toten und an der Sterbenden. Berlin, 1908. 8°.

Borck H. — Ueber Verbindungen, welche Eisensuperoxyd Fe O_2 enthalten. Giessen, 1908. 8°.

Borghorst J. — Ueber die Behandlung der puerperalen Mastitis mit Bier'scher Stauung. Greifswald, 1907. 8°.

Braedel P. R. O. — Ein Beitrag zur Kenntnis der Leberkrankheiten des Schweines. Berlin, 1908. 8°.

Brehmer H. — Beiträge zur Neurektomie des Nervus tibialis, peronaeus profundus, medianus und der Nervi volares. Giessen, 1909. 8°.

Bruns W. — Ueber die Anwendung des Oleum Ricini bei den Haustieren. Hannover, 1908. 8°.

Budnowski O. — Ueber die Entzündung des Unterstützungsbandes der Hufbeinbeugesehne am Vorderfusse des Pferdes. Stuttgart, 1908. 8°.

Bues R. — Ueber die Anwendung von Deutschmannschem Heilserum und polivalentem Schweineseucheserum

bei der Brustseuche des Pferde. Braunschweig, 1908. 8°.

Büllen J. — Die Perforation des lebenden und absterbenden Kindes. Nach den Beobachtungen der deutschen geburtshutflichen Klinik in Prag vom 1. April 1903-1. Okt 1907. S. l. et a. 8°.

Buttron H. — Ueber die Umsetzung von Cyankalium in tierischen Organen. Giessen, 1909. 8°.

Conradi P. — Ueber Neubildungen an den Bauchdecken des Pferdes. Berlin, 1909. 8°.

Decken H. — Zur Kasuistik der Knochencysten bei Ostitis fibrosa. Giessen, 1909. 8°.

Demoll R. — Ueber die Augen und die Augenstielreflexe von Squilla mantis. Naumburg, 1908. 8°.

Dietrich W. — Untersuchungen über die Wirkung des Atoxyls bei Pferd und Hund. S. l. et a. 8°.

Dorth A. — Ein kasuistischer Beitrag zur Akromegalie. Giessen, 1909. 8°.

Eberle D. — Ein Fall von Ectopia Cordis thoracica. Giessen, 1909. 8°.

Ebner H. — Experimentelle Untersuchungen über die Stickstoffausscheidung durch den Darm bei nephrectomierten Hunden. Berlin, 1909. 8°.

Emden K. — Weitere Erfahrungen über die Beck'sche Methode der Hypospadieoperation aus der chirurgischen Universitätsklinik in Giessen. Giessen, 1909. 8°.

Emmel O. — Die Verteilung der Jahreszeiten im tropischen Südamerika. Darmstadt, 1908. 8°.

Feldmann H. — Beiträge zur Casuistik der traumatischen Epilepsie. Berlin, 1908. 8°.

Fraas E. — Ueber Purgen (Phenolphtaleïn) als Abführmittel und seine Verwendung in der Tierheilkunde. Stuttgart, 1909. 8°.

Goertz E. — Untersuchungen über die Struktur des Fesselbeines mit Berücksichtigung der Zehenstellung und der Rasse des Pferdes. Berlin, 1908. 8°.

Goetz W. — Beitrag zur Kasuistik und Genese der Bauchd ckendesmoide. Giessen, 1909. 8°.

Gorr W. — Ueber die Gewinnung von Hydrazinen durch elektrochemische Reduktion. Amorbach, 1908. 8°.

Gronarz F. — Ueber die operative Behandlung komplizierter Prolapse. Berlin, 1909. 8°.

Hasse A. — Ueber die Wirkung des Atoxyls bei kleinen Haustieren, speziell beim Hunde. Berlin, s. a. 8°.

Hausser A. — Bakteriologische Untersuchungen über Geflügeldiphtherie. Jena, 1908. 8°.

Heller F. — Ueber die Serodiagnostik der Syphilis und ihren Wert für die Praxis. Erlangen, 1908. 8°.

Hempel J. — Beitrag zur ansteckenden Anämie der Pferde. Berlin, 1909. 8°.

Heyden P. — Ueber den Einfluss, den die Konzentration der Kalilauge auf die quantitative Analyse des Glykogenes ausübt. Bonn, 1909. 8°.

Hoffmann F. — Zur Differenzierung ähnlicher Bakterien dur Züchtung auf farbstoff, traubenzucker und sanatogenhaltigen Nährböden. Leipzig, 1908. 8°.

Hohlweg H. — Zur functionellen Leberdiagnostik. Giessen, 1909. 8°.

Honigmann E. — Die Anwendung des Hydrogenium peroxydatum medicinale in der Veterinärpraxis. Giessen, 1909. 8°.

Horn G. — Einfluss der Fäulnis auf die Zerstörung des Cyankaliums. Giessen, 1909. 8°.

Horn J. — Zur Kasuistik der Pfählungsverletzungen. Giessen, 1908. 8°.

Hummel P. — Vergleichende Untersuchungen über die im Darme der Pferde vorkommenden Knoten und geschwürsartigen Veränderungen mit besonderer Berucksichtigung der Rotzkrankheit. Berlin, 1908. 8°.

Imai S. — Das Schicksal der Myopieoperierten. Hamburg, 1909. 8°.

Kanter E. — Geburtsstoerungen nach antefixierenden Operationen gleichzeitig ein kasuistischer Beitrag von zwei neuen Faellen. Giessen, 1908. 8°.

Kegel O. — Untersuchungen über die Ausscheidung des Atoxyls und des kakodylsauren Natriums im Harn und Kot. Giessen, 1908. 8°.

Keim P. — Ueber Vereinigung von Benzil mit Phenol. Gräfenhainichen, 1909. 8°.

Knauer P. — Beitrag zur Statik und Mechanik des Hufbeins. Berlin, 1909. 8°.

Koch C. — Beitrag zur Radikaloperation der Nabelhernien. Giessen, 1909. 8°.

Kramer T. G. — Feststellung der Unterscheidungs-Merkmale der Fette der Schlachttiere, des Wildes und Geflügels durch vergleichende physikalische Untersuchungen. Hannover, 1909. 4°.

Krebs A. — Die Verfärbung des Harns durch pflanzliche Laxantien und ihre klinische Bedeutung. Giessen, 1909. 8°.

Küchel P. — Ueber die Kondensation des 2. 4.-Dinitrochlorbenzols mit *m*-Diaminoazoverbindungen und die Bildungsgeschwindigkeit as -Dinitrodiphenylaminderivate. Giessen, 1909. 8°.

Kühne E. — Widerstandsbestimmungen bei Muskeln und Nerven nach der Kohlrausch'schen Methode. Giessen, 1908. 8°.

Kurtzwig H. — Ueber Peridentitis (Periostitis alveolaris) beim Pferde, mit besonderer Berücksichtigung der Erkrankung des M_1 im Unterkiefer. Stuttgart, 1908. 8°.

Laubenheimer K. — Phenol und seine Derivate als Desinfektionsmittel. Berlin, 1909. 8°.

Lederer K. — Einwirkung von Grignardlösungen auf basische Spaltungsprodukte der Alkaloide Hydrastin und Narkotin. Giessen, 1909.

Lenze F. — Ueber Hämagglutinine der Leguminosen. Geseke, 1909. 8°.

Lepper H. — Ueber die invarianten Bildungen von Formen mit digredienten Schichten von Variabeln. Giessen, 1908. 8°.

Liebmann L. — Bericht über die Wirksamkeit der Universitätsaugenklinik zu Giessen vom 1. April 1904 bis zum 31. März 1905. Emmendingen, 1908. 8°.

Lüssem G. — Vergleichende Untersuchungen über den Bacillus suipestifer (Uhlenhuth) den Bacillus paratyphi B und den Bacillus suipestifer des Hygienischen Instituts der Tierärztlichen Hochschule zu Hannover. Hettstadt, 1909. 8°.

Machens A. — Ueber den Chemismus der Wirkung des Veratrin E. Merck auf die quergestreifte Muskulatur. Hannover, 1908. 8°.

Messner E. — Ueber die Veränderungen des Nervensystems bei Defektmissbildungen der Gliedmassen. Leipzig, 1909. 8°.

Michel A. F. E. — Ueber die Einwirkung von metallischen Nickel auf Hydroxylaminsalze. Giessen, 1909. 8°.

Mordziol C. — Ueber das jüngere Tertiär und das Diluvium des rechtsrheinischen Teiles des Neuwieder Beckens. Berlin, 1908. 8°.

Muenich J. — Die Einwirkung starker Induktionsschläge auf das Herz. Giessen, 1909. 8°.

Mühlenbruch C. — Ueber die Blasenmole unserer Haustiere. Berlin, 1909. 8°.

Nuernberg F. — Beiträge zur Klinik der Labyrintheiterungen. Leipzig, 1908. 8°.

Ohnacker H. — Zur Kasuistik der Netzhautgliome. Giessen, 1909. 8°.

Oppenheim P. — Der Abbau des Narceïns. Giessen, 1908. 8°.

Orechow A. — Ueber die Einwirkung von Phorphorpentasulfid auf einige aromatische Amine. Giessen, 1909. 8°.

Quante F. — Ueber ein Plattenepithel = Karzinom der Gallenblase. Giessen, 1909. 8°.

Risch J. — Traumatische Epithelcysten der Vagina. Stuttgart, 1909. 8°.

Rölle H. — Ueber Kondensationsprodukte von β-Naphtolen mit aromatischen Aldehyden und Ammoniak und deren Salzbildung. Hannover, 1909. 8°.

Rowold J. — Azeton und Azetessigsäure im Hundeharn. Hildesheim, 1908. 8°.

Rüppel A. — Geschwindigkeiten der Einwirkung von Salpetersäure auf Oxalsäure. Giessen. 1908. 8°.

Sauter G. — Zur Kritik der Fettbestimmung im Blute. Giessen, 1909. 8°.

Schachner P. — Ueber die Absorption und Bestimmung von Chloroform in Fetten. Giessen, 1909. 8°.

Scheifele J. — Hämolyse und Gallensekretion am abgekühlten Tiere. Giessen, 1909. 8°.

Schenker O. — Ueber Atrophia und Phthisis bulbi des Pferdes. Stuttgart, 1908. 8°.

Schmidt A. — Die Bugbeule des Pferdes und ihre Behandlung. Stuttgart, 1909. 8°.

Schmidt A. — Beiträge zur Lehre von den Perinealhernien und Prostata erkrankungen beim Hund. Halle, 1908. 8°.

Schmidt K. — Untersuchungen über Kurven dritter Ordnung im Anschluss an eine Grassmann'sche Erzeugungsweise. Darmstadt, 1908. 8°.

Schmidt W. — Ueber den Gehalt der Gewebe an abiuretem Stickstoff. Giessen, 1908. 8°.

Schmitz F. — Experimentelle Untersuchungen über vicariierende Magensaftsekretion bei anurischen Hunden. Giessen, 1908. 8°.

Schneider R. — Beitrag zur Serumtherapie des Tetanus. Berlin, 1907. 8°.

Scholl K. — Versuche über die Einführung von Komplexen in die Assoziationen von Gesunden und Geisteskranken. Halle, 1908. 8°.

Schrauth O. — Beiträge zur Entwicklung des Netzbeutels, der Milz und des Pankreas beim Wiederkäuer und beim Schwein. Borna-Leipzig, 1909. 8°.

Schulte P. — Tod an Luftembolie bei Eklampsie im Wochenbett 30 Stunden nach der Geburt. Hamm, 1908. 8°.

Schultze H. — Historisch-kritische Darlegung der Arbeiten über die Versorgung des Kehlkopfes, des Trachea und Bronchien mit vasomotorischen und sensiblen Nerven nebst eigenen Versuchen über Gefässnerven der oberen Luftwege. Berlin, 1909, 8°.

Schulz P. — Mikroskopische Untersuchungen des Colostrums der Kühe. Berlin, 1908. 4°.

Schumacher G. — Ueber die Resorptionsfähigkeit der tierischen Haut für die Salicylsäure und ihr Natriumsalz. Giessen, 1908. 8°.

Schuster A. — Die elektrochemische Reduktion einiger laktylierter Nitrotoluidine. Amorbach, 1909. 8°.

Schwaebel F. — Ueber knotige Muskeltuberkulose des Rindes (Inveterierte Tuberkulose Dürbeck - Blastomykose Foulerton). Stuttgart, 1908. 8°.

Seibel L. — Ergebnisse der Milchkontrolle in einer Abmelkwirtschaft. Giessen, 1908. 8°.

Serog M. — Versuche über die Beziehungen zwischen Epilepsie und Alkoholwirkung. Halle, 1908. 8°.

Severin J. B. — Experimentelle Untersuchungen über die Ausscheidung von N-haltigen Substanzen der Parotis bei nephrektomierten Hunden. Giessen, 1908. 8°.

Sieg E. — Untersuchungen über das Vorkommen der einzelnen Zuckerarten im Harne von Milchkühen. Berlin, 1909 8°.

Sitzenfrey A. — Die Lehre von der kongenitalen Tuberkulose mit besonderer Berücksichtigung der Placentartuberkulose. Berlin, 1908. 8°.

Spahr L. — Qualitätsbestimmungen bei Gerste und Weizen zur Feststellung des Einflusses verschiedener stickstoffhaltiger Düngemittel auf die Braufähigkeit der Geste und auf die Backfähigkeit des Weizens. Giessen, 1909. 8°.

Stephan L. — Die Tumoren in der Leber des Hundes. Breslau, 1909. 8°.

Stickdorn W. — Beitrag zur Biologie des Rotlaufbacillus. Jena, 1909. 8°.

Struth G. — Ueber Beziehungen zwischen Löslichkeit und chemischer Konstitution. Giessen, 1909. 8°.

Struth H. — Ueber die Einwirkung von

überschüssigem Phenol und von überschüssigem Natriumhydroxyd auf Phenolnatrium beim Siedepunkt seiner wässerigen Lösungen. Giessen, 1909. 8°.

Stute P. — Beiträge zur Kenntnis der ovoiden Sputumbakterien des Schweines. Berlin, 1909. 8°.

Theis A. — Ueber den Nachweis von Cyankaliumspuren in tierischen Organen. Giessen, 1909. 8°.

Thoennessen J. — Zur Behandlung von Augenkrankheiten mit Deutschmann'schem Serum. Giessen, 1909. 8°.

Thorun E. — Beiträge zu den Fragen der Bodenbonitierung, insbesondere der Korngrösse und des Kalkgehaltes der Bodenschichten, an der Hand der Untersuchung samländischer Böden. Giessen, 1908. 8°.

Tinschert F. — Untersuchungen über den Tuberkelbazillengehalt der Milch tuberkulöser Kühe. Giessen, 1908. 8°.

Trautmann J. — Klinische und experimentelle Untersuchungen über die Auskultation der Lungen. Giessen, 1909. 8°.

Turowski H. — Ueber das Verhalten der korperl. Elemente zu einander im normalen Rinderblut. Berlin, 1908. 8°.

Uller K. — Die Energiewanderung im permanenten elektromagnetischen Wechselfelde gemäss dem Theorem von Poynting. Leipzig, 1908. 8°.

Voss O. — Ein neues Verfahren zur Fettbestimmung im Blute. Giessen, 1909. 8°.

Wagner R. — Ueber binäre bilineare und quaternäre quadratische Formen. Giessen, 1909. 8°.

Walther A. — Klinische Untersuchungen über die Salizylsäure und ihre Derivate. Berlin, 1908. 8°.

Warnecke G. — Ueber Diaminodisulfonsäuren aus H-Säure und Amino-R-Säure. Giessen, 1909. 8°.

Weber A. — Ueber die Behandlung schwerer Anämien mit Menschenbluttransfusion. Leipzig, 1909. 8°.

Weil H. — Ueber die elektrolytische Reduktion von Titandioxydsalzen zu Verbindungen niedrigerer Oxydationsstufen. Giessen, 1908. 8°.

Weineck K. — Die nicktorganisierten Sedimente im Harn gesunder Pferde. Hannover, 1909. 8°.

Wiebeck M. — Ueber ein nekrotisches und verkalktes Fibro-Myom der Fossa iliaca bei einem Manne. Giessen, 1908. 8°.

Woerner L. — Ueber gefärbte Nährböden. Ein Beitrag zu ihrem Verhalten bei der Einimpfung des Milzbrand-, Rauschbrand-, Malignen Oedem- und Heubacillus, sowie der Bakterien der Gruppen des Paratyphus und der hämorrhagischen Septicämie. Stuttgart, 1909. 8°.

Wolff R. — Ueber Nadeln im Herzen. Giessen, 1908. 8°.

Zumloh C. — Die Osteomyelitis der Erwachsenen in ihrer Beziehung zur Unfallversicherungsgesetzgebung. Munster in Westf. 1908, 8°.

III. — Karlsruhe

Attmayer V. — Ueber das Methangleichgewicht, die Beziehungen zwische Nickel und Wasserstoff und einige Methansynthesen mit Calciumhydrür. München, 1909. 8°.

Beutner R. — Neue galvanische Elemente. Berlin, 1908. 8°.

Birstein G. — Beitrag zur Elektrolyse der Alkalisalze im festen Zustande. München, 1909. 8°.

Bohrmann L. — Das Nitroacetonitril. Karlsruhe, 1908. 8°.

Ehrenberg K. — Baugeschichte von Karlsruhe 1715-1820. Bau und Bodenpolitik Eine Studie zur Geschichte des Städtebaues. Karlsruhe, 1908. 8°.

Fraenckel A. — Der einphasige kompensierte Nebenschlussmotor mit besonderer Berücksihtigung des regelbaren Nebenschlussmotors von E. Arnold und J. L. la Cour. Berlin, 1908. 8°.

Heiligenthal R. F. — Baugeschichte der Stadt Bruchsal vom 13. bis 17. Jahrhundert. Heidelberg, 1909. 4°.

HEUSER E. — Ueber Oxalmalonsäureester. Greifswald, 1909. 8°.

HÖRTH F. — Versuche zur Erkenntnis der Milchsäuregärung. Bühl, 1909. 8°.

JACOBI E. — Ueber die nutzbare Leistung von Güterzug-Lokomotiven und ihr Verhältnis zur Kolbendruck-Leistung. Wiesbaden, 1908. 4°.

JONAS E. — Die experimentelle Untersuchung eines Wechselstromserienmotors mit besonderer Berücksichtigung der Wendepole. Berlin, 1908. 8°.

JORDAN F. — Experimentelle Untersuchung der Kommutation mit besonderer Berücksichtigung der Aenderung der Uebergangsspannung und der Verteilung des Energieverlustes zwischen Kommutator und Bürste. Berlin, 1909. 8°.

JUST G. — Physikalisch-chemische Studien an Eisensalzen. Leipzig, 1908. 8°.

KINSKY J. — Die Elektrizitätsleitung in Metallen und Amalgamen. Temesvar, s. a. 8°.

KRASSA P. — Das elektromotorische Verhalten des Eisens mit besonderer Berücksichtigung der alkalischen Lösungen. Karlsruhe, 1908. 8°.

KRAZER A. — Zur Geschichte des Umkehrproblems der Integrale. Karlsruhe, 1908. 8°.

LEVI R. — Ueber hydrocyklische α-Aminosäuren. Karlsruhe, 1908. 8°.

LISKA J. — Die Reibung von Dynamobürsten. Berlin, 1908. 8°.

LUTZ R. — Zur Regelung von Automobilmaschinen. Berlin, 1909. 4°.

MAYER M. — Ueber einige Gasreaktionen Methanbildung und Kohlenoxyd-Kohlensäuregleichgewicht. München, 1908. 8°.

MORDEN G. W. — Die Stickoxydbildung aus Luft mit Hilfe einer Gleichstromentladung niedriger Spannung unter vermindertem Drucke. Karlsruhe, 1909. 8°.

NEOVIUS W. — I. Versuche zur Darstellung von Diphtaloylcarbazolen. II. Ueber zwei neue Reduktionsprodukte des Flavanthrens. Helsingfors, 1908. 8°.

REHBOCK T. — Die Ausbildung der Ueberfälle beim Abfluss von Wasser über Wehre nebst Beschreibung der Anlage zur Beobachtung von Ueberfällen im Flussbaulaboratorium zu Karlsruhe. Leipzig, s. a. 4°.

RODEWALD G. — Ueber die Reindarstellung bekannter und neuer Subhaloïde. Berlin, 1908. 8°.

SCHIMRIGK F. — Die Wendepolstreuung und ihre Berechnung auf Grund experimenteller Untersuchung. Berlin, 1909. 8°.

STOLL H. — Das Versagen der Weisstannenverjüngung im mittleren Murgtale. Ludwigsburg, 1909. 8°.

VOGT W. — Synthetische Theorie der cliffordschen Parallelen und der linearen Linienörter des elliptischen Raumes. Leipzig, 1909. 8°.

WARTH C. — Kann ein Element sowohl positive wie negative Jonen bilden? Potsdam, s. a. 8°.

WEBER F. A. — Ueber die Einwirkung von Kohlenoxyd auf Natronlauge. Berlin, 1908. 8°.

WINKELMANN M. — Untersuchungen über die Variation der Konstanten in der Mechanik. Leipzig, 1908. 8°.

IV. — KÖNIGSBERG.

BECK R. — Beiträge zur Lehre der idiopathischen Hautatrophie. Königsber, 1908. 8°.

BERG I. — Zur Actiologie der angeborenen Klumphand. Königsberg, 1908. 8°.

BLACK A. — Die blutige und unblutige Behandlung irreponibler traumatischer Hüftluxationen. Königsberg, 1909. 8°.

BÖRNSTEIN F. — Ueber traumatische Arytaenoidknorpelaffektionen. Kurze Mitteilungen über Larynxdurchleuchtung. Berlin, 1908. 8°.

BORTZ L. — Spätresuttate der Wendungen. Königsberg, 1907. 8°.

BOWIEN J. — Zur Diagnose von Hüfterkrankungen im jugendlichen Alter. Königsberg, 1908. 8°.

BRAUN G. — Ueber das Vorkommen von

Echinokokken im Netz. Königsberg, 1909. 8°.

Braun P. — Experimentelle Beiträge zur Sterilisation der Operationshandschuhe Tübingen, 1909. 8°.

Carl W. — Experimente über biersche Stauung bei Streptokokkeninfektion am Kaninchenohr. Berlin, 1908. 8°.

Dietz E. — Die Echinostomiden der Vögel. Königsberg, 1909. 8°.

Döring O. — Bantische Krankheit und Milzexstirpation unter Erwähnung eines Falles Bantischer Krankheit mit erfolgreicher Splenectomie. Danzig, s. a. 8°.

Falk H. — Ein Fall von Cysticercus racemosus des Gehirns mit Symptomen der Paralysis agitans. Königsberg, 1909. 8°.

Frischmuth M. — Ueber Fettembolie. Königsberg, 1909. 8°.

Hallervorden J. — Ueber Heilerfolge bei nervösen Invalidenversicherten. Berlin, 1909. 8°.

Helbig K. — Die Behandlung des äussern Milzbrandes beim Menschen. Königsberg, 1908. 8°.

Heller E. — Ueber das Verhalten der Desmoid-Reaktion im nüchternen Zustande des Magens. Königsberg 1908. 8°.

Henning F. — Eine ältere Methode F. Neumanns zur Bestimmung der Wärmeleitungsfähigkeit (1831) und ihr Studium an Marmor, Sandstein, Eisen, Messing. Königsberg, 1909. 8°.

Herrmann E. — Ueber die Klangfarbe einiger Orchesterinstrumente und ihre Analyse. Stuttgart, 1908. 8°.

Igelstein L. — Ueber die Pseudofrakturen der Sesambeine des I. Metatarsophalangeal-Gelenkes. Leipzig, 1908. 8°.

Krause G. — Ueber die Papillae filiformes des Menschen. Königsberg, 1908. 8°.

Krebs B. — Ein Beitrag zur Kenntnis der multiplen Enchondrome Königsberg, 1907. 8°.

Krueger W. — Ein Beitrag zur Untersuchung der Stickstoffumsetzungen im Boden. Königsberg, 1908. 8°.

Lorenz K. — Beiträge zur Lehre von den Isochronen mit besonderer Berücksichtigung der Isochronen Königsbergs für den Personenwerkehr und ihre kartographische Darstellung für die Jahre 1819, 1868 und 1907. Königsberg, 1908. 8°.

Mindt K. — Ueber die Luxationen des Talocruralgelenks. Königsberg, 1909. 8°.

Neumann A. — Ueber quadratische Verwandtschaften in Ebene und Raum insbesondere Kreis -und Kugelverwandtschaft. Leipzig, 1908. 8°.

Perlmann I. — Ein osteoplastisches Magenkarzinom. Königsberg, 1909 8°.

Poppelreuter W. — Ueber die scheinbare Gestalt und ihre Beeinflussung durch Nebenreize. Berlin, 1909. 8°.

Rehm A. — Ueber einen Fall von doppelseitig operierten subphrenischen Abscessen. Königsberg, 1908. 8°.

Scheeffer F. — Eine Methode zur Bestimmung der äusseren Bodenoberfläche. Budapest, 1909. 8°.

Schermann M. — Ueber die antiseptische Wirkung des Formaldehydseifenpräparates «Morbicid». Königsberg, 1909. 8°.

Schiedat M. — Ueber den Untergang maligner Geschwulstmetastasen in der Lunge, Leber und Lymphdrüsen. Königsberg, 1908. 8°.

Schiller A. F. M. — Ueber intratracheale Strumen. Wehlau, 1907. 8°.

Schmidt B. — Ueber Vererbungserscheinungen beim Rinde. An der Hand von Untersuchungen in einigen Herden, die der « Herdbuchgesellschaft zu Verbesserung des in Ostpreussen gezüchteten Höllander Rindviehes » angehören. Königsberg, 1909. 8°.

Schroeder O. — Ueber einen seltenen Fall von Muskelzerreissung. Königsberg, 1908. 8°.

Schulz B. — Ueber die Adsorption in Lösungen. Königsberg, 1908. 8°.

Schulz K. — Zur Kasuistik posttyphoeser Knochenerkrankungen. Königsberg, 1909. 8°.

Schwartz J. — Ueber entzündliche Erkrankungen und Neubildungen an der Kniescheibe. Königsberg, 1908, 8°.

Sellnick M. — Die Tardigraden und Oribatiden der ostpreussischen Moosrasen. Königsberg, 1908. 8°.

Siebert H. — Multiple primäre Karzinome auf gleichem Boden. Königsberg, 1907. 8°.

Sochor S. — Os trigonum tali. Königsberg, 1909. 8°.

Staropolski N. — Beiträge zur Pathologie und Therapie des Volvulus der Flexura sigmoidea und des Dünndarmes im Anschluss an 6 Fälle. Königsberg, 1909. 8°.

Stegenwalner L. — Es sollen auf Grund neuer Beobachtungen die Vorteile und Nachteile der Metreuryse erwogen werden. Königsberg, 1908. 8°

Tiling K. — Zur Kasuistik der Thymus-Stenose und der Thymus-Operation. Königsberg, 1908. 8°.

Vageler H. — Untersuchungen über das Vorkommen von Phosphatiden in vegetabilischen und tierischen Stoffen. Berlin, 1909. 8°.

Wepfer E. — Die nördliche Flyschzone im Bregenzer Wald. Stuttgart, 1908. 8°.

Wondra L. — Ueber zwei Fälle von Caissonkrankheit. Königsberg, 1908. 8°.

V. — Strassburg.

Ahreiner G. — Ueber dier Blutungen bei der sogenannten chronischen Metritis. Berlin, 1908. 8°.

Bauer F. — Ueber die Konstitution der Inosinsäure und die Muskelpentose. Braunschweig, 1907. 8°.

Berblinger W. — Ueber die Sporenbildung und Auskeimung des Bacillus mesenterius ruber. Beitrag zur Frage der fraktionirten Sterilisation. Strassburg, 1908. 8°.

Blumenthal E. — Alkaleszenz -und Ammoniak-Bestimmungen in menschlichen Fäces. Halle, 1908. 8°.

Brand E. — Ueber Tetraëder, deren Kanten eine Fläche zweiter Ordnung berühren, Strassburg, 1908. 8°.

Bresslau H. — Dirichlets Satz von der arithmetischen Reihe für den Körper der dritten Einheitswurzeln. Strassburg 1907. 8°.

Clausen C. C. — Ueber Eigenschaften der Chloral-Hydrates und Alkoholates in Erweiterung der Mauch'schen Studie (1898) und unter Beiziehung der entsprechenden Bromverbindungen. Mülhausen, 1907. 8°.

Cohn L. — Encephalitis haemorrhagica acuta. Strassburg, 1908. 8°.

Davidow E. — Beiträge zur Lehre von der Leyden'schen Schwangerschaftsniere. Strassburg, 1908. 8°.

Frank E. — Ueber den genuinen orthostatischen Typus. (Genuine orthostatische Albuminurie). Strassburg, 1908. 8°.

Frank K. — Ueber die Ausbreitung der Erkrankung des Zentralnervensystems bei der Korsakow'schen Psychose. Strassburg, 1907. 8°.

Goldschmidt H. — Ueber die Existenzbedingungen chinoider Kohlenwasserstoffe. Strassburg, 1907. 8°.

Goldschmidt T. — Ueber kathodische Metallzerstäubung in verdünnten Gasen. Strassburg, 1908. 8°.

Gröber P. — Ueber die Faunen des untercarbonischen Transgressionsmeeres des zentralen Tian-schan. die in der Umgebung des Sart-dschol-Passes gefunden worden sind. Stuttgart, 1908. 8°.

Haase P. — Pharmacognostisch-chemische Untersuchung der Ipomoea fistulosa Mart. Strassburg, 1908. 8°

Hausmann E. — Anatomische Untersuchungen au Nolina recurvata Hemsley. Dresden, 1907. 8°.

Hug J. — Sitz und Vorkommen überzähliger Brustdrüsen und Brustwarzen beim Weibe. Strassburg, 1908. 8°.

Huldschinsky K. — Ueber die Herzhemmende Digitalinwirkung. Leipzig, 1908 8°.

Jacobi F. — Geburtsverlauf und Therapie beim engen Becken. Leipzig, 1908. 8°.

JUNG G. — Zur Diagnose und Histogenese des Ovarialkarzinoms. Leipzig, 1908. 8°.

KASTEN F. — Ueber Händeasepsis. Stiassburg, 1908. 8°.

KATZENELLENBOGEN A. — Ueber die Wirkung von Staubfiltern bei Ventilationsanlagen. Strassburg, 1908. 8°.

KELLER R. — Zur Kenntnis der Kongenitalen Hautdefekte am Kopfe des Neugeborenen. Berlin, 1908. 8°.

KEMPF A. — Tetraëder, deren Kanten eine Fläche F^2 zweiter Ordnung berühren. Strassburg, 1908. 8°.

KINTZ L. — Ueberbürdung in den Schulen. Strassburg, 1908. 8°.

KLEFFEL H. — Rupturierte Extrauteringravidität mit freiem Bluterguss in die Bauchhöhle. Strassburg, 1908. 8°.

KLEVER H. — Ueber Dimethylketen. Strassburg, 1907. 8°.

KRAEMER E. — Die Verwendbarkeit der Konjunktivalreaktion zur diagnose chirurgischer Tuberkulese. Tübingen, 1908. 8°.

MELCHIOR E. — Ein Beitrag zur alkoholischen hypertrophischen Cirrhose (Hanot-Gilbert) mit besonderer Berücksichtigung der Regenerationsvorgänge des Leberparenchyms. Strassburg, 1907. 8°.

MEYER A. — Ein Fall von Lungengangrän bei Typhus abdominalis nebst einer Uebersicht über die Bedeutung des Eberth'schen Bacillus bei komplikatorischen Erkrankungen des Respirationsapparates. Strassburg, 1908. 8°.

MIELCK W. — Pharmakognostisch- Chemische Untersuchung des javanischen Lackharzes « Gala-Gala ». Strassburg, 1908. 8°.

MÜCKE M. — Ueber den Bau und die Entwicklung der Früchte und über die Herkunft von Acorus Calamus L. Leipzig, 1908, 4°.

MÜLLER O. — Beiträge zur Kenntnis der Lungengangrän. Strassburg, 1908. 8°.

NELTNER J. — Tuberkulose und Schwangerschaft. Strassburg, 1907. 8°.

PAULI R. — Ueber Dauererfolge der Alexander-Adams'schen Operation bei Retroflexio uteri und bei Prolaps Aus der K. Universitäts-Frauenklinik zu Strassburg, Geh.-Rat Fehling. Landau, 1907. 8°.

PUMPELLY L. — Ueber o-Benzoylen-und o-Benzylenbenzimidazol. Strassburg, 1907 8°.

RATHJE A. — Neuere Untersuchungen der Fette von Lycopodium, Secale cornutum, Semen Arecae und Semen Aleuritis cordatae sowie der brasilianischen Pflanzenmilch Amapa. Kiel, 1908. 8°.

REXILIUS W. — Zur Chirurgie des Ureters beim Weibe. Strassburg, 1907. 8°.

ROSE C. — Das Verhalten des grossen Netzes nach intraperitonealen Injektionen körniger Stoffe. Strassburg, 1907. 8°.

ROTHERMUNDT M. — Ueber das Verhalten der Bakterien an der Oberfläche fliessender Gewässer. München, 1908. 8°.

SAMUEL F. — Ueber Angina ulcerosa bei dem Abdominaltyphus nach dem Material der medizinischen Klinik der Kaiser-Wilhelms-Universität, Strassburg. Strassburg. 1908. 8°.

SCHERESCHEWSKY J. — Experimentelle Beiträge zum Studium der Syphilis. Jena, 1908. 8°.

SCHLUMBERGER E. — Vergleichende Beobachtungen über den Einfluss des Credé'schen und des expectativen Verfahrens auf die Nachgeburt und das Wochenbett. Zusammenstellung aus den Jahren 1901-1907 des Strassburger Universitäts-Frauenklinik. Strassburg, 1907. 8°.

SCHOLLY F. L. — Fünf Fälle von Polyhydramnion bei eineiigen Zwillingen. Lauterecken, 1907, 8°.

SIEBECK A. — Ueber einige organische Eisensalze. Wattenscheid, 1908. 8°.

SIMON T. — Ueber die Reduktion aromatischer Nitroverbindungen in saurer Lösung. Strassburg, 1907. 8°.

STADLER H. P. — Die Morphologie und Anatomie von Cnicus benedictus L. Strassburg, 1908. 8°.

STEIMMIG G. — Ueber siebengliedrige Ringe aus β-Diketonen und o-Diaminen. Strassburg, 1908. 8°.

Uhl G. — Stumpfcarcinome nach supravaginaler Amputation des myomatösen Uterus. Mülhausen, 1906. 8°.

Veil W. — Zur Kenntnis des Prostata-Sarkoms. Strassburg, 1908. 8°.

Wentrup F. — Beitrag zur Kenntnis der Saponine. Strassburg, 1908. 8°.

Westermann F. — Ueber das Häufigere Vorkommen von Ovarialresten bei grösseren Ovarialtumoren. Strassburg, 1908. 8°.

Wolf J. — Ueber Heilung der tuberkulösen Bauchfellentzündung mit und ohne Laparotomie. Strassburg, 1907. 8.

Wonner L. — Beitrag zur Kenntnis der nervösen Erkrankungen der Harnwege. Strassburg, 1907. 8°.

Zöllner F. — Ein Fall von Tumor der Schädelbasis ausgehend von der Hypophyse. Berlin, 1908. 8°.

VI. — Würzburg.

Brandt F. W. K. — Ueber die Aethylen-, Kohlenoxyd- u. Stickoxyd- Verbindungen des Blutfarbstoffes und des Kupferchlorürs. Würzburg, 1909. 8°.

Eger H. — Untersuchungen über das Durchströmen von Gasen durch Kapillaren bei niederen Drucken. Würzburg, 1908. 8°.

Fischer H. — Beitrag zur Kenntnis der unterfränkischen Triasgesteine. München, 1909. 8°.

Frankland E. P. — Gewinnung von Diaminosäuren aus Desoxyxanthinen. Würzburg, 1908. 8°.

Grubert A. — Die Siedelungen am Maindreieck. Stuttgart, 1909. 8°.

Gundermann K. — Ueber Jodbindende Systeme in den Eiweissspaltkörpern. Würzburg, 1909. 8°.

Hoffmann R. — Ueber Fortpflanzungserscheinungen von Monocystideen des Lumbricus agricola. Jena, 1908. 8°.

Kraft W. — Ueber Hordeïn und Bynin. Beiträge zur Kenntnis der alkohollöslichen Eiweiss stoffe der Gerste und des Malzes. Würzburg, 1909. 8°.

Neukam K. — Studien im Adrenalingebiet. Würzburg, 1908. 8°.

Schlotterbeck F. — Synthesen von Ketonen u. Ketonsäureestern aus Aldehyden. Würzburg, 1909. 8°.

Schübel K. — Zur Kenntnis des Protocatechualdehyds insbesondere seiner Kohlensäurederivate. Würzburg, 1909. 8°.

Sieger B. — Die Beugung einer ebenen elektrischen Welle an einem Schirm von elliptischem Querschnitt. Leipzig, 1908. 8°.

Stamm G. — Einwirkung von Dinitrophenylpyridinchlorid auf merkurierte Amine. Einwirkung von Chlorbinitrobenzol auf Pyridinbasen. Würzburg, 1909. 8°.

Steffen T. — Histologische Vorgänge beim Veredeln insbesondere bei Okulationen u. Kopulationen. Limburg, 1908. 8°.

Weiss H. — Experimentelle Untersuchung über die Ausbreitung elektromagnetischer Wellen an zwei Paralleldrähten mit coaxialer dielektrischer Hülle. Würzburg, 1909. 8°.

Widder W. — Untersuchungen über die allgemeinste lineare Substitution mit vorgegebener *p.ter* Potenz. Leipzig, 1909. 4°.

Zillig J. — Ueber die infinitesimale Deformation der Minimalflächen. Würzburg, 1908. 8°.

E. M.

Publicazioni della R. Accademia dei Lincei.

Serie 1ª — Atti dell'Accademia pontificia dei Nuovi Lincei, Tomo I-XXIII.
Atti della Reale Accademia dei Lincei. Tomo XXIV-XXVI.

Serie 2ª — Vol. I. (1873-74).
Vol. II. (1874-75).
Vol. III. (1875-76). Parte 1ª Transunti.
2ª Memorie *della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.*
3ª Memorie *della Classe di scienze morali, storiche e filologiche.*
Vol. IV. V. VI. VII. VIII.

Serie 3ª — Transunti. Vol. I-VIII. (1876-84).
Memorie *della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali* Vol. I. (1, 2). — II. (1, 2). — III-XIX.
Memorie *della Classe di scienze morali, storiche e filologiche.* Vol. I-XIII.

Serie 4ª — Rendiconti Vol. I-VII. (1884-91).
Memorie *della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.* Vol. I-VII.
Memorie *della Classe di scienze morali, storiche e filologiche.* Vol. I-X.

Serie 5ª — Rendiconti *della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.* Vol. I-XVIII. (1892-1909). 2° Sem. Fasc. 10°.
Rendiconti *della Classe di scienze morali, storiche e filologiche.* Vol. I-XVII. (1892-1908).
Memorie *della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.* Vol. I-VII. Fasc. 10°.
Memorie *della Classe di scienze morali, storiche e filologiche.* Vol. I-XII.

CONDIZIONI DI ASSOCIAZIONE

AI RENDICONTI DELLA CLASSE DI SCIENZE FISICHE, MATEMATICHE E NATURALI DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

I Rendiconti della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali della R. Accademia dei Lincei si pubblicano due volte al mese. Essi formano due volumi all'anno, corrispondenti ognuno ad un semestre.

Il prezzo di associazione per ogni volume e per tutta l'Italia di L. **10**; per gli altri paesi le spese di posta in più.

Le associazioni si ricevono esclusivamente dai seguenti editori-librai:

Ermanno Loescher & C.° — *Roma, Torino e Firenze.*

Ulrico Hoepli. — *Milano, Pisa e Napoli.*

INDICE

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

Seduta del 21 novembre 1909.

MEMORIE E NOTE DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

CORRISPONDENZA

(*) Questa Nota verrà pubblicata in un prossimo fascicolo.

E. Mancini *Segretario d'ufficio, responsabile.*

Abbonamento postale.

Pubblicazione bimensile. *Roma 5 dicembre 1909.* N. 11.

ATTI

DELLA

REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCVI.

190

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

Seduta del 5 dicembre 1909.

Volume XVIII.° — Fascicolo 11°

2° Semestre.

ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1909

ESTRATTO DAL REGOLAMENTO INTERNO

PER LE PUBBLICAZIONI ACCADEMICHE

I.

Col 1892 si è iniziata la *Serie quinta* delle pubblicazioni della R. Accademia dei Lincei. Inoltre i *Rendiconti* della nuova serie formano una pubblicazione distinta per ciascuna delle due Classi. Per i *Rendiconti* della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali valgono le norme seguenti:

1. I *Rendiconti* della Classe di scienze fisiche matematiche e naturali si pubblicano regolarmente due volte al mese; essi contengono le Note ed i titoli delle Memorie presentate da Soci e estranei, nelle due sedute mensili dell'Accademia, nonchè il bollettino bibliografico.

Dodici fascicoli compongono un volume, due volumi formano un'annata.

2. Le Note presentate da Soci o Corrispondenti non possono oltrepassare le 12 pagine di stampa. Le Note di estranei presentate da Soci, che ne assumono la responsabilità, sono portate a 6 pagine.

3. L'Accademia dà per queste comunicazioni 75 estratti gratis ai Soci e Corrispondenti, e 50 agli estranei: qualora l'autore ne desideri un numero maggiore, il sovrappiù della spesa è posta a suo carico.

4. I *Rendiconti* non riproducono le discussioni verbali che si fanno nel seno dell'Accademia; tuttavia se i Soci, che vi hanno preso parte, desiderano ne sia fatta menzione, essi sono tenuti a consegnare al Segretario, seduta stante, una Nota per iscritto.

II.

1. Le Note che oltrepassino i limiti indicati al paragrafo precedente, e le Memorie propriamente dette, sono senz'altro inserite nei Volumi accademici se provengono da Soci o da Corrispondenti. Per le Memorie presentate da estranei, la Presidenza nomina una Commissione la quale esamina il lavoro e ne riferisce in una prossima tornata della Classe.

2. La relazione conclude con una delle seguenti risoluzioni. - *a*) Con una proposta di stampa della Memoria negli Atti dell'Accademia o in sunto o in esteso, senza pregiudizio dell'art. 26 dello Statuto. - *b*) Col desiderio di far conoscere taluni fatti o ragionamenti contenuti nella Memoria. - *c*) Con un ringraziamento all'autore. - *d*) Colla semplice proposta dell'invio della Memoria agli Archivi dell'Accademia.

3. Nei primi tre casi, previsti dall'art. precedente, la relazione è letta in seduta pubblica, nell'ultimo in seduta segreta.

4. A chi presenti una Memoria per esame è data ricevuta con lettera, nella quale si avverte che i manoscritti non vengono restituiti agli autori, fuorchè nel caso contemplato dall'art. 26 dello Statuto.

5. L'Accademia dà gratis 75 estratti agli autori di Memorie, se Soci o Corrispondenti, 50 se estranei. La spesa di un numero di copie in più che fosse richiesto, è messa a carico degli autori.

RENDICONTI

DELLE SEDUTE

DELLA REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

Seduta del 5 dicembre 1909.

P. Blaserna, Presidente.

MEMORIE E NOTE

DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

Astronomia. — *Osservazioni della cometa 1909 c ═ cometa di Halley, fatte al R. Osservatorio Astronomico al Collegio Romano.* Nota del Socio E. Millosevich.

1909 Novembre 7	$10^h 55^m 47^s$	R. C. R.	Osservatore Millosevich
α apparente cometa	5 40 15. 17	$(9^n.567)$	
δ » »	+ 16°49′ 21″. 4	(0. 653)	

Nucleo di $12^m,3$; debolissima nebulosità; osservazione facile.

1909 Novembre 7	$11^h 44^m 31^s$	R. C. R.	Osservatore Zappa
α apparente cometa	5 40 10. 95	$(9^n.489)$	
δ » »	+ 16°49′ 20″. 0	(0. 623)	
1909 Novembre 8	$10^h 25^m 48^s$	R. C. R.	» Bianchi
α apparente cometa	5 38 10. 45	$(9^n.600)$	
δ » »	+ 16°48′ 37″. 1	(0. 669)	
1909 Novembre 9	$9^h 28^m 4^s$	R. C. R.	» »
α apparente cometa	5 36 3. 51	$(9.^n642)$	
δ » »	+ 16°47′ 48″. 3	(0. 704)	
1909 Novembre 9	$9^h 56^m 4^s$	R. C. R.	» »
α apparente cometa	5 36 1. 06	$(9^n.622)$	
δ » »	+ 16°47′ 47″. 7	(0. 685)	
1909 Novembre 10	$9^h 24^m 6^s$	R. C. R.	» »
α apparente cometa	5 33 47. 42	$(9^n.640)$	
δ » »	+ 16°46′ 52″. 2	(0. 703)	

1909 Novembre 12	$9^h34^m16^s$	R. C. R.	
α apparente cometa	5 28 57.80	(9^n.621)	Osservatore Bianchi
δ » »	+ 16°44′ 42″.3	(0.685)	
1909 Novembre 19	$11^h55^m38^s$	R. C. R.	
α apparente cometa	5 9 11.84	(9^n.194)	» Zappa
δ » »	+ 16°32′ 44″.2	(0.585)	
1909 Dicembre 4	$9^h56^m0^s$	R. C. R.	
α apparente cometa	4 14 6.51	(9^n.170)	» Millosevich
δ » »	+ 15°34′ 32″.6	(0.598)	

Nucleo di 10^m,5; nebulosità debole, simmetrica e piccola (ampiezza della testa=40″).

Se si assume la grandezza avuta dalla fotografia l'11 Settembre a Königsthul di 16ma, la grandezza il 3 Dicembre doveva essere di 13ma,3 oppure di 12ma,5 quando lo splendore si faccia variare secondo $\frac{1}{r^2\Delta^2}$ oppure secondo $\frac{1}{r^4\Delta^2}$. L'attuale grandezza, essendo di 10.5, mette in luce il fatto, già noto, che ignoriamo le ragioni fisiche della variazione dello splendore delle comete, e che perciò le semplici nostre ipotesi solamente geometriche male governano il fenomeno.

Si dovrebbe credere che, allontanandosi ora la cometa dalla terra, lo splendore assai lentamente cresca, per la diminuzione di r, fino ai primi di Febbraio 1910 per poi riprendere rapidamente fino ad arrivare ad un massimo nel Maggio, ma non è mai troppa la prudenza nel far predizioni in simile argomento.

Zoologia. — *Di alcune questioni d'indole generale, collegantisi con lo studio delle fillosserine.* Nota (22ª) [1] del prof. B. Grassi.

Le nostre estese ricerche sulle fillosserine ci permettono di lumeggiare alcun poco certi problemi d'indole generale, con una base di fatti molto più solida di quella di cui finora si disponeva.

I. Dimorfismo predeterminato. — Nella fillossera della vite noi abbiamo stabilito che *da una medesima madre, sia essa fondatrice, ovvero verginopara attera gallecola* (gallicola, cellare) *vengono prodotte due sorta di uova, che dànno origine le une ad altre gallecole e le altre a radicicole* [2]. Le due sorta di uova, almeno finora, non sono morfologicamente differenziabili prima che lo sviluppo dell'embrione sia molto avanzato. Le

[1] Vedi Nota 21ª nel Boll. del Ministero d'Agricoltura. Relazioni e studi scientifici.

[2] Noi (io e Foà) siamo stati i primi a distinguere le neonate di gallecole coi caratteri di gallecole e destinate a vivere sulle parti verdi della vite, dalle neonate di gallecole coi caratteri di radicicole e destinate a vivere sulle radici. Vedasi Nota (1) del 1° settembre 1907.

gallecole e le radicicole sono ben distinte nello stadio di neonata, o di prima larva che si voglia dire (in questo stadio noi le denominiamo *neogallecole gallecole* e *neogallecole radicicole* per distinguerle dalle *neoradicicole* producentisi sulle radici), ma si possono conoscere anche successivamente. Esistono però, oltre alle neogallecole tipicamente gallecole e radicicole, neogallecole avvicinantisi più al tipo di gallecole e altre avvicinantisi più a quello di radicicola, e non mancano vere forme quasi esattamente intermedie, tali da lasciar dubbii sulla loro classificazione.

Questo fenomeno vuol essere messo in rapporto con quelli di dimorfismo scoperti dal Silvestri negli imenotteri parassiti (*Litomastix truncatellus*), risalta però subito una differenza tra il nostro e questo caso, nel quale si hanno forme alate e forme attere sterili, derivanti da un solo uovo per poliembrionia. Nel nostro caso invece le due forme, cioè le gallecole e le radicicole, sono ambedue femmine partenogeniche come la loro genitrice.

In chi tien presente la questione riguardante la determinazione del sesso, può sorgere l'idea che si possa stabilire un parallelo tra il dimorfismo sessuale e quello in discorso della fillossera della vite. Ma per le ragioni che esporremo più avanti, questo parallelo non sembra giustificato; in ogni caso se e quale luce esso possa recare, non è argomento che si possa svolgere soddisfacentemente.

Un'altra serie di fenomeni, che si possono comparare a quello da noi messo in evidenza, riscontrasi nei casi di polimorfismo sessuale (così le varie forme di femmine del *Papilio merope* ecc.).

Più intimamente collegato col nostro è il dimorfismo riscontrato dal Börner (dicembre 1907) nelle *Chermesinae* (estivali e ibernali): noi crediamo però che su queste forme occorrano altri minuziosi esperimenti.

È utile mettere in rilievo che *la proporzione tra il numero delle neogallecole gallecole e quello delle neogallecole radicicole, a cui può dar vita una stessa madre, è molto varia, evidentemente a seconda della stagione, della qualità del vitigno e, molto probabilmente, anche del terreno.* L'ambiente perciò esercita sulla genitrice un'influenza evidente, che si traduce in una mutazione della percentuale delle due sorta di neogallecole [1]. Non v'ha dubbio però che la genitrice deve essere ereditariamente predisposta a queste mutazioni.

II. Dimorfismo non predeterminato. — È molto importante aggiungere che, dopo le prime generazioni, *le neogallecole radicicole possono, o no, svilupparsi in alate.* Siamo perciò in questo caso davanti a un trimorfismo, o anzi a un tetramorfismo. *Precisamente una stessa virginopara attera gallecola può dar vita*: 1° *ad altre virginopare attere gallecole;*

[1] Trova riscontro in questo, il seguente fatto. Nel violacciocco lasciato disseccare prima della maturazione dei semi, questi si modificano in tal modo che producono una molto elevata percentuale di piante a fiori doppî.

2° *a virginopare attere radicicole;* 3° *a virginopare alate sessupare, producenti uova maschili* (*masculipare*); 4° *a virginopare alate sessupare producenti uova femminili* (*feminipare*). Tenendo presente le *virginopare attere ninfali* si può parlare di una quinta forma e perfino di una sesta nel caso finora unico di *ninfale sessupara.*

Senonchè *tutte le forme qui enumerate, tranne la prima, in realtà ne rappresentano una sola, ossia hanno per punto di partenza una stessa prima larva, che può essere anche figlia, invece che di gallecola, di radicicola.* Ciò era già stato presunto da noi e da altri([1]), noi però quest'anno ne abbiamo fornito le prove assolute nei due seguenti modi:

1) infettando con uova prese su radici di viti americane, viti americane e viti europee si ottenne sulle prime una gran prevalenza di alate e sulle seconde una gran prevalenza di attere virginopare;

2) allevando contemporaneamente in capsula delle prime larve, si ottenne a gran preferenza attere virginopare, quando su ogni singolo frammento di radice capillare americana si lasciava una sola neonata, mentre si ebbe un numero molto maggiore di alate, quando si allevavano tante neonate, tutte sopra uno stesso frammento. È da escludersi che questa differenza sia soltanto apparente e, cioè, possa spiegarsi colla diversa percentuale di mortalità verificantesi nei due casi; infatti la differenza resta tale e quale anche tenendo conto del numero delle fillossere che non arrivarono a maturità: ciò che, mi si permetta di notarlo, in simili sperimenti, a nostro avviso, erroneamente non si suol fare, dando così campo ad equivoci e, in conseguenza di essi, ad erronee deduzioni.

Le nostre qui accennate esperienze dimostrano che col mutare di alcune speciali condizioni (radice americana piuttosto che europea e presenza di uno solo o di tanti insetti in piccolo spazio), forme che avrebbero potuto diventare attere virginopare, hanno invece dato luogo ad alate sessupare cioè feminipare o masculipare, e viceversa.

La possibilità di questi cambiamenti spiega la comparsa regolare, da noi scoperta nel ciclo della fillossera della vite, di tutta una serie di forme ninfali virginopare, molto raramente sessupare, che indicano tutti i gradi di passaggio da virginopare attere ad alate. Forme simili, per lo più sessupare, si riscontrano in altre fillosserine. Sono del pari da considerarsi come forme che rientrano nello stesso ordine anche le attere sessupare; così pure la differenziazione in alate virginopare e sessupare si allaccia alla stessa serie di

([1]) Ancora nella recentissima edizione della sua *Allgemeine Biologie* 1909, O. Hertwig scrive che se alla *Phylloxera vastatrix* si sottrae il nutrimento, come ha dimostrato sperimentalmente Keller, compaiono le alate sessupare (evidentemente per una svista O. Hertwig scrive invece di alate sessupare, forme alate sessuali). Gli esperimenti di Keller sono in realtà imperfetti e inconcludenti; noi li abbiamo ripetuti tante volte con esito negativo.

fenomeni. Vi si collega infine l'osservazione di Pergande e di Börner della esistenza, come anomalia rara, di forme virgino-sessupare, che sono state anche da noi riscontrate nella *Acanthaphis spinulosa*, con prove che escludono qualunque dubbio.

Il fenomeno definitivamente da noi, con sperimenti incontrovertibili acquisito alla scienza [1], che una stessa neonata può dar luogo ad una femmina partenogenica, o ad una sessupara feminipara, o ad una sessupara masculipara, viene ad avere grande importanza dal punto di vista della produzione del sesso. Ognuno desume dai nostri esperimenti che artificialmente si viene a dar vita a maschi piuttosto che a femmine, o viceversa.

Si potrebbe però tentare di dare al fenomeno un altro significato, che escluderebbe il presupposto cambiamento di sesso.

Infatti, sottilizzando, si potrebbe supporre che arrivassero a trasformarsi in attere virginopare, ovvero in alate sessupare, e avessero così aperta una doppia via di sviluppo, soltanto le forme destinate a produrre femmine, mentre quelle destinate a produrre maschi dovrebbero sempre di necessità diventare alate. Se questa interpretazione si potesse accettare, ognuno comprende che nessun cambiamento di sesso sarebbe accaduto nei nostri esperimenti; se non che i fatti la contradicono. Invero, invece di trovare come si sarebbe aspettato se l'interpretazione fosse stata giusta, le alate allevate isolatamente sessupare masculipare, le abbiamo trovate tanto masculipare quanto feminipare, precisamente come quelle allevate insieme. Questo accertamento porta dunque a concludere che nei nostri esperimenti non solo si produce un cambiamento nella madre facendola diventare piuttosto attera che alata, o viceversa, ma si produce anche una mutazione di sesso della loro prole.

Anche altre ragioni si aggiungono a dimostrare che cause esterne possono influire sulle alate per la produzione dell'uno piuttosto che dell'altro sesso.

In varie specie di fillossere (*Ph. vastatrix, Acant. spinulosa* ecc.) è stato accertato che in alcuni periodi molto predominano i sessuali di sesso femminile (cioè non partenogeni), fino a mancare del tutto i maschi, in altri predominano molto quelli di sesso maschile, e in altri infine si possono avere i due sessi in poco differente proporzione; questi periodi non si seguono ordinatamente, e possono ripetersi con una certa alternativa. Tutto fa supporre che le cause che li determinano debbano cercarsi nell'ambiente (condizioni delle piante, di temperatura, di umidità ecc.).

Abbiamo sempre parlato di produzione di un sesso piuttosto che dell'altro, senza mai accennare agli elementi germinativi: con altre parole, non

[1] Le esperienze sopra altri *Aphidida* di Macchiati, Göldi, Mordwilko ecc., non sono del tutto provativi, soprattutto perchè resta sempre il dubbio che solo le forme destinate a diventare alate siano sopravvissute, che l'influenza sia stata esercitata sulla madre ecc.

ci siamo ancora posta la domanda se dai nostri esperimenti resti anche dimostrato che un medesimo uovo possa dar vita ad una virginopara, ad una feminipara o ad una masculipara. Così messa la domanda, la risposta riesce molto difficile. È un fatto che nella prima larva, la quale, come abbiamo dimostrato, può subire varî destini, già si veggono le cellule germinali; è del pari certo che la virginopara produce un numero molto maggiore di uova della sessupara. Inoltre le sessupare che nella vite sono esclusivamente masculipare e feminipare, in altre forme (*Acanthochermes, Foaiella*) sono ad un tempo masculipare e feminipare. È ragionevole perciò il dubbio che nel caso delle virginopare vengano soppressi gli elementi che darebbero luogo a sessuali e nel caso delle feminipare, oltre a questi, anche quelli maschili, e viceversa. Questo è un problema che deve essese risoluto citologicamente, ciò che appunto stiamo facendo. In ogni modo, tornando alla differenziazione in virginopare e sessupare, noi siamo davanti ad un dimorfismo non predestinato; evitiamo di dire acquisito dall' individuo, perchè anche in questo caso sarebbe assurdo ammettere che le condizioni, che regolano la destinazione, risiedessero tutte nell'ambiente; per contrario una parte di esse, anzi la più importante, deve cercarsi nell'essere stesso, che per eredità è bipotente e, a seconda dell'ambiente, sviluppa l'una o l'altra potenza: si ripete precisamente quel che accade negli insetti sociali e che io ho dimostrato per primo nei Termiti.

È necessario tener presente che la bipotenza si manifesta soltanto di estate e nella prima metà dell'autunno. Nè a primavera, nè a molto tardo autunno, siamo riusciti ad avere alate o ninfali, ma abbiamo ottenuto soltanto attere virginopare. Dal non ottenerne all'ottenerne molte non si passa di un tratto, ma per gradi, vale a dire che man mano che l'estate si inoltra, se ne hanno di più e di meno invece, man mano che l'autunno si avanza [1]. Aggiungasi che le forme ninfali sessualmente mature si producono a gran preferenza di autunno. Da queste limitazioni del dimorfismo non predestinato delle forme in discorso deducesi che, se ci fossimo ristretti ad esperimentare in epoca inopportuna, saremmo arrivati a conclusioni opposte, e ciò deve suggerire la massima prudenza, quando affrontiamo la questione del sesso in altri gruppi di animali.

III. Significato delle variazioni della lunghezza del rostro. — Dalle nostre ricerche è risultato che le fillossere escono dall'uovo con un rostro di lunghezza differente a seconda che sono destinate a vivere sulle parti verdi della vite, ovvero sulle radici. Le lunghezze vanno però soggette a molte variazioni. La lunghezza minima del rostro delle neonate gallecole (neogallecole gallecole) non viene mai riscontrata nelle neonate radicicole (neogallecole radicicole e neoradicicole), viceversa la lunghezza massima del rostro

[1] Non può essere questione soltanto di temperatura, come dimostrano gli esperimenti fatti in capsule al caldo.

di queste non viene mai raggiunta da quelle. Però la lunghezza massima del rostro delle neogallecole può raggiungere e in qualche caso perfino sorpassare quella minima delle neogallecole radicicole e delle neoradicicole. Le variazioni della lunghezza del rostro delle neogallecole gallecole (comprese le neonate dall'uovo d'inverno) non corrispondono ad epoche determinate. Forse esse vanno soggette a leggi, che si potranno precisare, tenendo conto speciale del vitigno e di tutte le altre condizioni delle foglie ecc. La lunghezza del rostro della neonata radicicola va invece crescendo per gradi a cominciare dalla primavera fino a raggiungere un massimo in autunno [1]. Notasi che una stessa madre gallecola o radicicola, può dar la vita a neonate col rostro oscillante di lunghezza, precisamente oscillante quasi dal minimo al massimo possibile nel caso delle gallecole, ma soltanto entro brevi limiti nel caso delle radicicole. Si hanno perciò moltissime variazioni, un caos, nel quale a tutta prima sembra non sia possibile proiettare alcun fascio di luce. Noi crediamo invece che si possa illuminarlo, tenendo calcolo delle differenti condizioni della vite. La lunghezza del rostro è adatta — fino a che punto resta da determinarsi — all'uso, cioè corrispondente alla profondità a cui deve penetrare perchè la fillossera possa convenientemente vivere. I bei capillari primaverili evidentemente richieggono un rostro più corto delle radici grosse. A noi sembrava che con questo fatto non fosse conforme la circostanza che le ibernanti hanno il rostro relativamente lungo; ma quest'apparente contradizione viene eliminata dall'osservazione che le ibernanti si sviluppano sulle radici più o meno grosse, press'a poco nei punti dove ibernano (Foà). Il fatto dell'allungarsi del rostro col succedersi delle generazioni e in rapporto alle differenti condizioni della pianta, su cui l'animale si nutre, non si verifica soltanto per la fillossera della vite, ma anche per altre specie affini.

Esaminando le neonate di *Ph. quercus* sul leccio dopo la metà di settembre siamo restati sorpresi dal fatto che certune hanno il rostro corto e in complesso peli corti, altre il rostro lungo e peli relativamente lunghi. Vi è una grande oscillazione della lunghezza del rostro, tanto nelle prime quanto nelle seconde forme, ma anche in questo caso il minimo delle prime non viene mai raggiunto dalle seconde, e viceversa il massimo delle seconde non viene mai raggiunto dalle prime.

Per spiegarci questo fenomeno siamo ricorsi a svariate supposizioni, non esclusa la possibilità dello sviluppo anticipato dell'uovo durevole. Questo ultimo dubbio fu facilmente escluso, avendo trovato le madri verginopare attere delle due forme e avendo anzi determinato che una madre dà vita esclusivamente a una delle due forme, cioè o a individui col rostro lungo, o a individui col rostro corto. Restava la supposizione che le prime larve col

[1] Questo si può considerare come un primo passo verso la suaccennata distinzione di estivali e di ibernali. Quanto all'eccezione presentata dalle estivanti, veggansi le note precedenti.

rostro lungo ibernassero senza ulteriormente svilupparsi. Anche questo dubbio fu escluso con opportuni esperimenti.

Ci siamo allora rivolti allo studio del rostro delle madri. Abbiamo così precisato che le forme con rostro lungo sono derivate da madri con tubercoli oscuri [1] e che quelle col rostro corto son venute fuori da madri con tubercoli chiari. Quanto alla lunghezza del rostro della madre si può dire che quelle coi tubercoli chiari, se prese sulle foglie, hanno il rostro più corto di quelle prese sui rametti.

Tutto sommato, noi riteniamo che le variazioni di lunghezza del rostro, che si riscontrano estesissime anche in altre forme, non siano insignificanti dal punto di vista della funzione e che si tratti di un carattere che trova la sua spiegazione fisiologica, nelle condizioni della pianta. Senonchè queste condizioni non sono così semplici come si potrebbe supporre a tutta prima, anche perchè non si tratta soltanto di prendere alimento una volta, ma di continuare ad alimentarsi per molte giornate restando nello stesso posto, o di pochissimo spostandosi ad ogni muta.

Non si può supporre un'influenza dell'ambiente sulle uova già deposte, essendosi sviluppate dai singoli gruppi di uova tenute a una data temperatura forme col rostro di lunghezze svariate; non ci resta perciò che di ammettere un'ammirabile influenza dell'ambiente sulla madre, la quale viene perciò a produrre figli col rostro più o meno lungo a seconda dei bisogni di questi. Si comprende che anche in questi casi, la variabilità non si può ammettere prodotta direttamente dall'ambiente, senza una spiccata predisposizione ereditaria della madre, come non si può ammettere che sia il calore che trasformi l'uovo in pulcino.

Noi tenevamo presenti un tempo altri fatti, che potevano supporsi riportabili ad influenza dell'ambiente sulla madre, per es., il non svilupparsi alate

[1] La Bonfigli ha fatto in proposito le seguenti osservazioni:

Le neonate estivo-autunnali fornite di rostro lungo hanno i peli tipici del capo più sottili in generale di quelli delle fondatrici; essi si mantengono uniformi per un gran tratto della lunghezza; verso la fine si dilatano e terminano poi come troncati od anche dentellati. L'ottavo tergite ha due peli acuminati, abbastanza lunghi; la parte del terzo articolo dell'antenna al di sotto del rinario presenta due lunghi peli; il rostro è generalmente più lungo che non nelle neonate delle fondatrici ed il labbro inferiore ha al secondo articolo tracce di divisioni fino in cinque scleriti.

Le virginopare attere adulte (madri delle neonate suddette) hanno i tubercoli bruni subcilindrici, o in forma di tronco di cono, più o meno lunghi; al sesto tergite i tubercoli sono piccolissimi e possono essere in parte (marginali) sostituiti da peli. L'ornamentazione squamiforme del dorso è poco accentuata. Le zampe, il rostro e le antenne sono molto bruni. Le tibie sono molto corte (85-105 μ); il rostro invece può essere abbastanza lungo (anche 370 μ); le antenne presentano ancora i due peli suddetti, più brevi però che non nella neonata, del resto non sono differenti da quelle delle solite virginopare attere delle *Ph. quercus*.

Per tutti questi caratteri può sorgere il dubbio che si tratti di una specie a sè, finora confusa colla *Ph. quercus*.

sulle viti europee in moltissimi punti di Fauglia da noi esplorati (anzi in nessuno, eccetto uno solo). Le sopra accennate esperienze però ci hanno obbligato ad ammettere che ciò si possa attribuire, invece che ad un'influenza sulla madre, ad un'azione diretta sulla prole.

IV. Variazioni rapportabili forse alla riproduzione sessuale. — Da quanto abbiamo fin qui riferito, risulta che potenzialmente le fillossere possono presentare moltissime variazioni, subordinate a condizioni più o meno ben precisate. Questi fenomeni si debbono tener ben distinti da altri, che sembrano riferibili alla riproduzione sessuale. È singolare il fatto che se noi esaminiamo le fillossere sulle radici delle viti europee, in quelle località dove la produzione delle alate è eccezionale, ossia fillossere attere virginopare (coi relativi stadî di sviluppo), le quali rappresentano quasi sempre generazioni molto lontane da quella sessuale, noi restiamo meravigliati di non riscontrare mai variazioni. I peli delle fillossere sono stati dal Cornu minuziosamente descritti uno per uno; avevamo perciò dei punti di riscontro su cui ci potevamo fondare. Essendo venute fuori alcune differenze tra i nostri dati e quelli dell'autore francese ci siamo procurati esemplari raccolti in varie epoche in Francia e in Italia: abbiamo così accertato che corrispondevano ai nostri e perciò le piccole divergenze dovevano ascriversi a lieve mende del Cornu, del resto esattissimo. Possiamo pertanto stabilire che le generazioni lontane da quelle sessuali nella fillossera della vite non presentano variazioni, che riscontriamo invece frequenti nelle virginopare gallecole, le quali, come si sa, rappresentano generazioni vicine a quelle sessuali. Dobbiamo però intendere le generazioni lontane da quella sessuale *cum grano salis*, limitarci, cioè, a considerare come veramente tali quelle che sono simili tra loro, e non dimenticare il concetto di potenzialità più sopra chiarito, il quale ci induce a considerare, per es., come lontana soltanto formalmente dalla generazione sessuale, la prima generazione sessuale, che sussegue a centinaia di generazioni partenogenetiche. Ciò sosteniamo perchè mentre non abbiamo trovato alcuna variazione nelle attere virginopare, ne abbiame riscontrate invece in preninfe, in ninfe, alate e sessuali. Le variazioni si riscontrano non di raro in varie forme delle fillossere che hanno un ciclo annuale di sviluppo, le cui generazioni perciò non sono mai lontane da quella sessuale. In conclusione sembra che la produzione delle variazioni abbia veramente quell'intimo nesso con la riproduzione sessuale, che fu già oggetto di tante discussioni.

* * *

Questa Nota era già scritta quando uscì l'interessantissimo lavoro di Morgan dal titolo « *A biological and cytological study of sex determination in Phylloxerans and Aphids* » (Journal of Experimental Zoology, September, 1909). Nè il Morgan, nè la Stevens sono riusciti mutando le condizioni esterne a produrre la trasformazione di forme partenogenetiche in forme sessuali. « La precedente discussione, « continua Morgan », non implica che le

condizioni esterne non siano potenti fattori nei cicli della vita delle specie, che alternano riproduzioni sessuali e partenogeniche. Al contrario sono preparato ad ammettere un tale concetto ad onta dei risultati negativi degli sperimenti ». Noi siamo lieti di aver potuto fornire quella dimostrazione che non era riuscita ai naturalisti americani.

La parte citologica del lavoro di Morgan viene esposta così sommariamente che è impossibile trovarvi argomenti sufficienti per togliere di mezzo il nostro sospetto che nella forma partenogenetica si sviluppino certe uova, nella sessupara maschile certe altre, e nella feminipara altre ancora, restando atrofiche le altre sorta di uova. Possiamo solo dire che da quanto ha veduto il Morgan, sembra risultare che non accada niente di simile e che perciò veramente uno stesso uovo possa dar luogo a femmina partenogenica, a femmina sessuale o a maschio. Singolare viene ad essere il caso della *Acanthochermes*, la cui madre derivante dall'uovo fecondato, dà uova di maschio e di femmina. Se ciò si potrà accordare coi risultati di Morgan riguardanti il numero dei cromosomi, resta da vedere. Aggiungerò infine che nella parte biologica del lavoro del Morgan vi sono delle parti incomplete, così quelle forme che egli appella *rudimentary females* debbono essere delle neonate e le forme di *Ph. subelliptica*, di *caryaeglobuli*, di *depressa* supposte dal Morgan sessuali, non lo sono certamente. Anche in una parte delle figure, i sessuali sono stati dotati di peli in troppa abbondanza. Ad onta di queste lievissime mende, le conclusioni citologiche, a cui giunge l'autore, sono di somma importanza.

Gli interessantissimi esperimenti del Kammerer sulle Salamandre e sugli *Alytes* ci persuadono ad aggiungere un'ultima considerazione. Se non ci inganniamo, i nostri studî sulla *Phylloxera* non soltanto meritano considerazione da parte di coloro che si occupano dell'origine del sesso, ma hanno anche un piccolo significato per la questione dell'ereditarietà delle proprietà acquisite, che oggigiorno si tenta risolvere cambiando le condizioni di temperatura, di umidità e di pressione dell'ambiente. Vedi Standfuss, Tower, Kammerer ecc. A noi sembra che i fenomeni da loro messi in luce possano rappresentare, invece di nuove proprietà acquisite, atavismi, cioè, fenomeni già verificatisi, quando le specie vivevano in ambiente differente dall'ambiente attuale e avvicinantesi più o meno a quello loro preparato artificialmente dagli sperimentatori: basta richiamare le più elementari cognizioni geologiche per persuadersi che i suddetti Autori hanno messo i loro animali di esperimento in condizioni, nelle quali il geologo è autorizzato a supporre che questi siansi già trovati in altra epoca. Si tratterebbe perciò di una potenzialità latente, facente parte del patrimonio ereditario della specie, che si farebbe artificiosamente esplicare e che una volta esplicata continuerebbe ad apparire, almeno per un certo numero di generazioni. Tanta potenzialità sembra più facilmente ammissibile dopo i fatti da noi determinati nel ciclo di sviluppo delle fillossere.

Meccanica. — *Azione esercitata da una massa liquida in moto sopra un corpo fisso.* Nota I del Corrispondente E. ALMANSI.

Matematica. — *Funzioni rappresentabili con la formula integrale di Fourier.* Nota di GIUDITTA GRAZIANI, presentata dal Corrispondente A. DI LEGGE.

Meccanica. — *Sur le problème des vibrations transversales des verges élastiques.* Nota di N. KRYLOFF (ingénieur des mines), presentata dal Socio U. DINI.

Fisica matematica. — *Sopra un problema di dinamica degli elettroni.* Nota del dott. L. SILLA, presentata dal Socio VOLTERRA.

Le Note precedenti saranno pubblicate nel prossimo fascicolo.

Matematica. — *Su l'integrazione di alcune equazioni alle derivate parziali mediante funzioni di Bessel.* Nota di FILIPPO SIBIRANI, presentata dal Corrisp. C. ARZELÀ.

1. Ricordato che l'equazione $\frac{\partial^2 z}{\partial x \, \partial y} + z = 0$ ammette per integrale particolare, assumente il valore 1 sopra gli assi, una funzione di Bessel di prima specie e di ordine 0, stabilisco una formula che dà l'integrale generale dell'equazione $\frac{\partial^2 z}{\partial x \, \partial y} + \mathrm{A}(x)\,\mathrm{B}(y)\,z = \mathrm{C}(x,y)$, conosciuto che sia un conveniente integrale particolare dell'equazione priva di secondo membro, che è ancora una funzione di Bessel.

Pure per mezzo delle funzioni di Bessel trovo l'integrale dell'equazione alle derivate parziali lineare a coefficienti costanti $\sum_{k=0}^{n} a_k \frac{\partial^{2k} z}{\partial x^k \, \partial y^k} = 0$ che si riduce, esso e le derivate $\frac{\partial^{2m} z}{\partial x^m \, \partial y^m}$ ad assegnate costanti sulle rette $x = \alpha$, $y = \beta$: stabilisco poi una formula che fornisce l'integrale generale dell'equazione $\sum_{k=0}^{n} a_k \frac{\partial^{2k} z}{\partial x^k \, \partial y^k} = \mathrm{K}(x,y)$ soddisfacente alle solite condizioni di Cauchy,

quando si sia trovato un integrale particolare dell'equazione precedente, che prende convenienti valori sulle rette $x=\alpha$, $y=\beta$, insieme colle derivate della forma $\frac{\partial^{2m}z}{\partial x^m \partial y^m}$.

2. L'equazione

$$\frac{\partial^2 z}{\partial x \partial y}+z=0 \tag{1}$$

ammette come integrale particolare, che sugli assi prende il valore 1, la funzione di Bessel di prima specie e di ordine zero $J^{(0)}(2\sqrt{xy})$, essendo

$$J^{(0)}(z)=\sum_{n=0}^{\infty}(-1)^n \frac{z^{2n}}{2^{2n}(n!)^2};$$

epperò $J^{(0)}(2\sqrt{(x-\alpha)(y-\beta)})$ è l'integrale della (1) che assume il valore 1 sulle rette $x=\alpha$, $y=\beta$.

Si abbia l'equazione

$$\frac{\partial^2 z}{\partial x \partial y}+A(x)B(y)z=C(x,y) \tag{2}$$

in cui si suppongono A, B, C funzioni continue, e si voglia la soluzione che per $x=x_0$ si riduce a $\varphi(y)$ e per $y=y_0$ a $\psi(x)$, supposto $\varphi(y_0)=$ $=\psi(x_0)=z_0$. Col porre

$$\begin{aligned} &z=u+\varphi(y)+\psi(x)-z_0; \\ &C(x,y)-A(x)B(y)[\varphi(y)+\psi(x)-z_0]=G(x,y) \end{aligned} \tag{3}$$

l'equazione diviene

$$\frac{\partial^2 u}{\partial x \partial y}+A(x)B(y)u=G(x,y) \tag{4}$$

della quale basta trovare la soluzione che si annulla per $x=x_0$ e per $y=y_0$.

Se fosse $G(x,y)=0$, l'unica soluzione della

$$\frac{\partial^2 u}{\partial x \partial y}+A(x)B(y)u=0 \tag{4'}$$

che si annulla per $x=x_0$ e per $y=y_0$ è $u=0$, onde supporremo $G(x,y)\neq 0$.

Ma della (4') ci interessa, pel seguito, trovare la soluzione che prende il valore 1 per $x=\alpha$ e per $y=\beta$. Se si osserva che

$$\frac{\partial^2 J^{(0)}(2\sqrt{w_1(x)\,.\,w_2(y)})}{\partial x \partial y}=-J^{(0)}(2\sqrt{w_1(x)\,.\,w_2(y)})\,w_1'(x)\,.\,w_2'(y)$$

è chiaro che la cercata funzione è

$$J^{(0)}\left(2\left[\int_\alpha^x A(x)\,dx\,.\int_\beta^y B(y)\,dy\right]^{\frac{1}{2}}\right).$$

Orbene la soluzione della (4) annullantesi per $x = x_0$ e per $y = y_0$ è data da

$$\text{(5)}\qquad \bar{u}(x\,,y) = \int_{x_0}^x d\alpha \int_{y_0}^y G(\alpha\,,\beta)\, J^{(0)}\left(2\left[\int_\alpha^x A(x)\,dx\,.\int_\beta^y B(y)\,dy\right]^{\frac{1}{2}}\right) d\beta$$

come ora proveremo.

A quest' uopo si osservi che se si ha la funzione

$$v(x\,,y) = \int_{x_0}^x d\alpha \int_{y_0}^y G(\alpha\,,\beta)\,\theta(x\,,y\,,\alpha\,,\beta)\,d\beta\,,$$

ove $\theta(x,y\,,\alpha,\beta)$ è funzione continua rispetto ai quattro argomenti che contiene, si ha applicando la derivazione sotto il segno

$$\text{(6)}\qquad \begin{aligned}\frac{\partial^2 v}{\partial x\,\partial y} &= \int_{x_0}^x d\alpha \int_{y_0}^y G(\alpha\,,\beta)\,\frac{\partial^2\theta}{\partial x\,\partial y} + \int_{x_0}^x G(\alpha\,,y)\,\frac{\partial\theta(x\,,y\,,\alpha\,,y)}{\partial x}\,d\alpha + \\ &+ \int_{y_0}^y G(x\,,\beta)\,\frac{\partial\theta(x\,,y\,,x\,,\beta)}{\partial y}\,d\beta + G(x\,,y)\,\theta(x\,,y\,,x\,,y)\end{aligned}$$

formula che si riduce a

$$\text{(6')}\qquad \frac{\partial^2 v}{\partial x\,\partial y} = \int_{x_0}^x d\alpha \int_{y_0}^y G(\alpha\,,\beta)\,\frac{\partial^2\theta}{\partial x\,\partial y} + G(x\,,y)$$

se si ammette che θ prenda il valore 1 quando $x = \alpha$ per qualsivoglia y, e quando $y = \beta$ per qualsivoglia x.

La funzione $J^{(0)}\left(2\left[\int_\alpha^x A(x)\,dx\,.\int_\beta^y B(y)\,dy\right]^{\frac{1}{2}}\right)$ si comporta come la θ, sia per la continuità, che per i valori che essa assume per $x = \alpha$ e per $y = \beta$; di più soddisfa alla (4') onde

$$\frac{\partial^2\bar{u}}{\partial x\,\partial y} + A(x)\,B(y)\,\bar{u} = G(x\,,y)$$

come si doveva provare; d'altra parte poi $\bar{u}$ si annulla per $x = x_0$ e per $y = y_0$.

3. Si abbia l'equazione

$$\text{(7)}\qquad \frac{\partial^2 z}{\partial x\,\partial y} + A(y)\,\frac{\partial z}{\partial x} + B(x)\,\frac{\partial z}{\partial y} + C(x\,,y)\,z + D(x\,,y) = 0$$

ove si suppone

$$\text{(8)}\qquad C(x\,,y) = A(y)\,B(x) + H(x)\,K(y)\,.$$

Se si pone

$$z = e^{-\int A dy - \int B dx} \zeta(x, y),$$

si sostituisce in (7) e si moltiplica per $e^{\int A dy + \int B dx}$, la (7) stessa diviene, tenendo conto della (8),

$$\frac{\partial^2 \zeta}{\partial x \, \partial y} + H(x)\, K(y)\, \zeta + e^{\int A dy + \int B dx} D(x, y) = 0$$

che è del tipo (4).

Sia data l'equazione

$$\text{(9)} \qquad \frac{\partial^2 z}{\partial x \, \partial y} - \frac{n}{z} \frac{\partial z}{\partial x} \frac{\partial z}{\partial y} + A(x)\, B(y)\, z + C(x, y)\, z^n = 0$$

con n numero qualsivoglia. Ponendo

$$\frac{z^{1-n}}{1-n} = \zeta$$

e sostituendo nella (9) nella quale si è diviso per z^n, si ha

$$\frac{\partial^2 \zeta}{\partial x \, \partial y} + A(x)\, B(y)\, (1-n)\, \zeta + C(x, y) = 0$$

che è della forma (4).

4. Sia data l'equazione, a coefficienti costanti

$$\text{(10)} \quad \frac{\partial^{2n} z}{\partial x^n \, \partial y^n} + a_1 \frac{\partial^{2(n-1)} z}{\partial x^{n-1} \, \partial y^{n-1}} + a_2 \frac{\partial^{2(n-2)} z}{\partial x^{n-2} \, \partial y^{n-2}} + \cdots + a_n z = H(x, y)$$

di cui si voglia la soluzione che soddisfa alle condizioni

$$\text{(11)} \quad \left(\frac{\partial^{n-k} z}{\partial x^{n-k}}\right)_{x=x_0} = \varphi_k(y) \qquad \left(\frac{\partial^{n-k} z}{\partial y^{n-k}}\right)_{y=y_0} = \psi_k(x) \qquad (k = 1, 2, \ldots, n)$$

supposto

$$\varphi_k^{(n-h)}(y_0) = \psi_h^{(n+k)}(x_0) \qquad \begin{pmatrix} h = 1, 2, \ldots, n \\ k = 1, 2, \ldots, n \end{pmatrix}.$$

Colla sostituzione

$$z = u + \sum_{s=0}^{n-1} \left[\varphi_{s+1}(y) - \sum_{i=0}^{n-1} \varphi_{s+1}^{(i)}(y_0) \frac{(y-y_0)^i}{i!} \right] \frac{(x-x_0)^{n-1-s}}{n-1-s\,!} +$$

$$+ \sum_{i=0}^{n-1} \psi_{n-1}(x) \frac{(y-y_0)^i}{i!}$$

la (10) diviene

$$(12)\qquad \frac{\partial^{2n} u}{\partial x^n \partial y^n} + a_1 \frac{\partial^{2(n-1)} u}{\partial x^{n-1} \partial y^{n-1}} + a_2 \frac{\partial^{2(n-2)} u}{\partial x^{n-2} \partial y^{n-2}} + \cdots + a_n u = K(x, y)$$

e la u deve soddisfare alle condizioni

$$(13)\qquad \left(\frac{\partial^r u}{\partial x^r}\right)_{x=x_0} = 0 \quad ; \quad \left(\frac{\partial^r u}{\partial y^r}\right)_{y=y_0} = 0 \qquad (r = 0, 1, \ldots, n-1).$$

Risolviamo prima il problema di determinare la soluzione dell'equazione

$$(14)\qquad \frac{\partial^{2n} u}{\partial x^n \partial y^n} + a_1 \frac{\partial^{2(n-1)} u}{\partial x^{n-1} \partial y^{n-1}} + a_2 \frac{\partial^{2(n-2)} u}{\partial x^{n-2} \partial y^{n-2}} + \cdots + a_n u = 0$$

soddisfacente alle condizioni

$$(15)\qquad \frac{\partial^{2m} u}{\partial x^m \partial y^m} = M_m \qquad (m = 0, 1, 2, \ldots, n-1)$$

per $x = \alpha$ e per $y = \beta$, i M_m essendo numeri prefissati (¹).

È facile verificare che $J^{(0)}\left(2\sqrt{\theta(x-\alpha)(y-\beta)}\right)$ soddisfa all'equazione (14) se θ soddisfa all'equazione

$$(16)\qquad (-1)^n \theta^n + (-1)^{n-1} a_1 \theta^{n-1} + \cdots - a_{n-1}\theta + a_n = 0.$$

Supposte le radici θ_r tutte diverse, la funzione $\sum_{r=1}^{n} A_r u_r$ ove si pone

$$u_r = J^{(0)}\left(2\sqrt{\theta_r (x-\alpha)(y-\beta)}\right)$$

soddisfa alla (14) e poichè

$$\left(\frac{\partial^{2s} u_r}{\partial x^s \partial y^s}\right)_{x=\alpha} = \left(\frac{\partial^{2s} u_r}{\partial x^s \partial y^s}\right)_{y=\beta} = (-1)^s \theta_r^s$$

soddisferà anche alle condizioni (15) se i nnmeri A_r sono scelti in modo da soddisfare al sistema normale

$$(17)\qquad A_1\theta_1^s + A_2\theta_2^s + \cdots + A_n\theta_n^s = (-1)^s M_s \qquad (s = 0, 1, \ldots, n-1).$$

Se l'equazione (16) ha radici multiple, il sistema (17) non è normale ed allora bisogna procedere in altro modo.

Sia $\theta_1 = \theta_2 = \cdots = \theta_p$ e $\theta_r \neq \theta_p$ per $r > p$. Intanto si ha identicamente

$$(18)\qquad \frac{\partial^{2n} u}{\partial x^n \partial y^n} + a_1 \frac{\partial^{2(n-1)} u}{\partial x^{n-1} \partial y^{n-1}} + a_2 \frac{\partial^{2(n-2)} u}{\partial x^{n-2} \partial y^{n-2}} + \cdots + a_n u = F(\theta)\, u$$

(¹) È ovvio osservare che non sono le solite condizioni di Cauchy.

avendo posto $u = J^{(0)}(2\sqrt{\theta(x-\alpha)(y-\beta)})$ e indicando con $F(\theta)$ il primo membro della (16).

Se deriviamo la (18) sispetto a θ una volta, poi una seconda volta e così di seguito fino a $p-1$ volte si ottengono $p-1$ equazioni che sono soddisfatte se θ è la radice d'ordine di multiplicità p della (16), giacchè i secondi membri contengono linearmente la F e le derivate successive che saranno nulle per la nota proprietà delle radici multiple. Ciò fa vedere che saranno soluzioni della (14) le p funzioni

$$(19)\qquad \begin{gathered} u_1 = J^{(0)}(2\sqrt{\theta(x-\alpha)(y-\beta)})\ ,\ u_2 = \frac{du_1}{d\theta}\ , \\ u_3 = \frac{d^2 u_1}{d\theta^2}\ ,\ \dots\ ,\ u_p = \frac{d^{p-1}u_1}{d\theta^{p-1}} \end{gathered}$$

insieme con le $u_{p+1}\,, u_{p+2}\,, \dots, u_n$ del caso precedente. Allora se si prendono i numeri A soddisfacenti al sistema normale (¹)

$$\begin{gathered} A_1 D_{s,0}\theta_1^s + A_2 D_{s,1}\theta_1^{s-1} + A_3 D_{s,2}\theta_1^{s-2} + \cdots + A_p D_{s,p-1}\theta^{s-p+1} + \\ + A_{p+1}\theta_{p+1}^s + A_{p+2}\theta_{p+2}^s + \cdots + A_n\theta_n^s = (-1)^s M_s \\ (s = 0\,, 1\,, \dots, n-1)\,, \end{gathered}$$

dove θ_1 innalzato ad esponente negativo dev'essere rimpiazzato dallo zero e dove si indica con $D_{s,r}$ il prodotto di r fattori decrescenti a cominciare da s, la $\sum_{r=1}^{n} A_r u_r$ è la soluzione della (14) che soddisfa alle condizioni (15).

Osserviamo che nelle (19) le funzioni $u_2\,, u_3\,, \dots, u_p$ possono esprimersi per le funzioni di Bessel di ordine superiore allo zero dell'argomento $2\sqrt{\theta_1(x-\alpha)(x-\beta)}$, mediante le formule note della teoria delle funzioni cilindriche:

$$\frac{dJ^{(0)}(z)}{dz} = -J^{(1)}(z) \quad ; \quad \frac{dJ^{(n)}(z)}{dz} = \frac{1}{2}\left[J^{(n-1)}(z) - J^{(n+1)}(z)\right] \quad \text{per } n > 0\,.$$

Si sia ora determinata la soluzione $U((x-\alpha)(y-\beta))$ di (14) soddisfacente alle condizioni

$$(20)\qquad \frac{\partial^{2m}U}{\partial x^m\,\partial y^m} = 0 \ \ (m = 0\,, 1\,, \dots, n-2)\ ;\ \frac{\partial^{2(n-1)}U}{\partial x^{n-1}\,\partial y^{n-1}} = 1$$

per $x = \alpha$ e per $y = \beta$. Allora la funzione

$$(21)\qquad u = \int_{x_0}^{x} d\alpha \int_{y_0}^{y} K(\alpha\,, \beta)\, U((x-\alpha)(y-\beta))\, d\beta$$

soddisfa all'equazione (2) e alle condizioni ai limiti (13).

(¹) La normalità del sistema risulta dallo sviluppo del determinante dei coefficienti che io ho dato nella Nota *Un determinante affine a quello di Wandermonde*: Atti del R. Istituto Veneto di Scienze, Lettere ed Arti, dicembre 1905.

Per veder ciò, basta osservare che per le formule (6) e (20) si ha

$$\frac{\partial^{2(n-k)}u}{\partial x^{n-k}\,\partial y^{n-k}}=\int_{x_0}^{x}d\alpha\int_{y_0}^{y}\mathrm{K}(\alpha\,,\beta)\,\frac{\partial^{2(n-k)}\mathrm{U}}{\partial x^{n-k}\,\partial y^{n-k}}\,d\beta\qquad(k=1\,,2\,,\ldots,\,n)$$

$$\frac{\partial^{2n}u}{\partial x^{n}\,\partial y^{n}}=\int_{x_0}^{x}d\alpha\int_{y_0}^{y}\mathrm{K}(\alpha\,,\beta)\,\frac{\partial^{2n}\mathrm{U}}{\partial x^{n}\,\partial y^{n}}\,d\beta+\mathrm{K}(x\,,y)$$

e sostituire nella (12).

5. È facile vedere che il sistema

$$(22)\qquad \frac{\partial^2 z_r}{\partial x\,\partial y}+a_{r1}z+a_{r2}z_2+\cdots+a_{rn}z_n=\chi_r(x\,,y)\qquad(r=1\,,2\,,\ldots,\,n)$$

si può ricondurre a successive integrazioni di equazioni del tipo (12).

Anche sistemi di ordine più elevato possono, con opportune sostituzioni, trasformarsi in sistemi del secondo ordine di un maggior numero di equazioni del tipo (22); epperò essi pure saranno integrabili per mezzo delle funzioni di Bessel.

6. Diamo alcune relazioni funzionali a cui soddisfa la funzione $\mathrm{J}^{(0)}(uv)$ deducendole da risultati ottenuti nei paragrafi precedenti.

Se è data l'equazione

$$(23)\qquad \frac{\partial^2 z}{\partial x\,\partial y}+xyz+\mathrm{sen}(x\,.\,y)=0$$

l'integrale che assume sugli assi il valore 1 è, giusta la formula (5),

$$z=1-\int_0^x d\alpha\int_0^y[\alpha\beta+\mathrm{sen}(\alpha\,.\,\beta)]\,\mathrm{J}^{(0)}\left(\sqrt{(x^2-\alpha^2)\,(y^2-\beta^2)}\right)d\beta.$$

Ma, d'altra parte, soddisfa all'equazione anche la funzione $\cos(x\,.\,y)$ ed essa pure si riduce ad 1 sugli assi, onde possiamo asserire che

$$\cos(x\,.\,y)=1-\int_0^x d\alpha\int_0^y[\alpha\beta+\mathrm{sen}(\alpha\,.\,\beta)]\,\mathrm{J}^{(0)}\left(\sqrt{(x^2-\alpha^2)\,(y^2-\beta^2)}\right)d\beta$$

poichè unica è la soluzione della (23) che assume sugli assi valori prefissati.

Questa relazione può anche essere scritta:

$$\cos(x\,.\,y)=\mathrm{J}^{(0)}(x\,.\,y)-\int_0^x u\,du\int_0^y\frac{\mathrm{sen}\sqrt{(x^2-u^2)\,(y^2-v^2)}}{\sqrt{(x^2-u^2)\,(y^2-v^2)}}\,\mathrm{J}^{(0)}(u\,.\,v)\,v\,dv\,.$$

Con procedimento analogo si trova:

$$\mathrm{sen}(x\,.\,y)=\int_0^x u\,du\int_0^y\frac{\cos\sqrt{(x^2-u^2)\,(y^2-v^2)}}{\sqrt{(x^2-u^2)\,(y^2-v^2)}}\,\mathrm{J}^{(0)}(u\,.\,v)\,v\,dv$$

$$e^{xy}=\mathrm{J}^{(0)}(ixy)+\int_0^x u\,du\int_0^y\frac{e^{\sqrt{(x^2-u^2)\,(y^2-v^2)}}}{\sqrt{(x^2-u^2)\,(y^2-v^2)}}\,\mathrm{J}^{(0)}(iuv)\,v\,dv\,.$$

Fisica — *Sulla condizione d'equilibrio fra una soluzione diluita ed il solvente puro separati da un diaframma semipermeabile o dal vapore del solvente.* Nota di G. Guglielmo, presentata dal Socio P. Blaserna.

Sebbene la teoria osmotica delle soluzioni diluite sia fondata in modo inoppugnabile sui due principî di termodinamica e sebbene un numero grandissimo di esperienze abbia confermato la giustezza dei risultati che se ne deducono, tuttavia (come avviene spesso nelle dimostrazioni termodinamiche) essa lascia oscuri alcuni particolari, la cui delucidazione sebbene non necessaria, nè per la retta intelligenza nè pel retto uso della teoria stessa, può riuscire interessante ed utile.

1. *Due forme della condizione d'equilibrio delle molecole d'un liquido chimicamente omogeneo.* — Per trovare la condizione d'equilibrio fra solvente puro e soluzione separati da un diaframma semipermeabile, nella superficie di contatto mi sono servito di due relazioni ottenute dal van der Waals e riferite nel suo celebre trattato [1], le quali dànno due forme della condizione d'equilibrio di un numero grandissimo di molecole (considerate come punti materiali) in moto persistente ed attraentisi. L'una di esse per le molecole che occupano lo spazio di 1 cm.^{3} è:

$$\sum m V^2 = 3(P + p) \tag{1}$$

dove m è la massa, V la velocità in cm. di una qualsiasi di esse molecole, P la pressione interna dovuta all'attrazione reciproca delle molecole e non misurabile direttamente, p la pressione esterna misurabile col manometro, espresse entrambe in dine per cm^2.

L'altra relazione che vale per i liquidi, per 1 cm.^{3} e per $p = 0$ è:

$$\sum m V^2 = 3\left[K + \frac{H}{2}\left(\frac{1}{\varrho} + \frac{1}{\varrho_1}\right)\right] \tag{2}$$

dove K ed H sono le note costanti di Laplace che rappresentano rispettivamente la pressione dovuta alla coesione, non misurabile direttamente, in un liquido limitato da superficie piane, e la pressione dovuta alla coesione per effetto delle curvature principali $1/\varrho$ ed $1/\varrho_1$ della superficie, se questa non è piana.

Non ho creduto necessario pel mio scopo di tener conto della composizione ed estensione delle molecole; qualche saggio che ho fatto in proposito

[1] Van der Waals, *Die Continuität des flüssigen und gasförmigen Zustandes*, pp. 12 e 27.

colla guida del suddetto trattato non ha condotto a modificazioni essenziali dei risultati.

Se tutte le molecole sono della stessa specie, m è un fattore comune nella somma $\sum mV^2$, dimodochè se si intende con V^2 la media aritmetica dei quadrati delle velocità delle singole molecole, e con N il numero di queste per cm.^{3} invece di $\sum mV^2$ potrà scriversi NmV^2 o anche DV^2 essendo $D = Nm$ la densità del complesso di molecole. Per comodità e semplicità di scrittura ho quasi sempre usato D invece di Nm sebbene quest'ultima espressione debba essere sottintesa (ossia D s'intende diviso o moltiplicato per m) perchè i risultati dipendono dal numero di molecole e non dalla densità, e riescono più generali se ci si riferisce al primo di questi dati.

La prima delle suddette relazioni può dunque scriversi:

$$(1)' \qquad DV^2/3 = P + p$$

e se essa si riferisce alle molecole di un liquido pesante che si trovano ad una certa profondità, per le molecole ad una profondità $\pm h$ maggiore si avrà, se si suppone trascurabile la compressibilità:

$$DU^2/3 = P + p \pm hD \,.\, 980 = DV^2/3 \pm hD \,.\, 980$$

se U è la velocità di queste molecole; si ha dunque:

$$(3) \qquad U^2 = V^2 \pm 3h \,.\, 980 \,.$$

Entrambe le costanti K ed H di Laplace, rappresentano integrali multipli col fattore costante D^2, che deriva dall'ipotesi che l'attrazione di due elementi di massa sia proporzionale al prodotto delle relative masse o densità, ciò che nell'ipotesi della continuità della materia è ammissibile, poichè riposa sul concetto di massa.

Tale proporzionalità non è più così evidente se si ammette la costituzione molecolare dei liquidi, perchè al crescere della densità o (per uno stesso corpo) del numero di molecole per cm.^{3}, cresce in proporzione la massa attraente ma inoltre decresce la distanza delle molecole attraentisi.

Tuttavia l'esperienza (che sola può servir di guida in questo caso, visto che il meccanismo della coesione ci è quasi totalmente ignoto) dimostra che essa proporzionalità realmente sussiste, come risulta dalla costanza del termine a/v^2 ossia aD^2 nella formula di van der Waals. Perciò ho creduto conveniente porre in evidenza il fattore D^2 e scrivere la condizione (2) d'equilibrio per un liquido senza peso, limitato da una superficie di raggio r, nel modo seguente:

$$(2)' \qquad DV^2/3 = D^2K + D^2H/r$$

dove per K ed H si intendono le costanti di Laplace divise pel quadrato della densità del liquido che si considera. Siccome dai seguenti ragionamenti

risulterà che la pressione dovuta alla coesione dipende talora dal numero delle molecole e non dalla loro natura, sarebbe opportuno anche in questo caso introdurre esso numero invece della densità.

2. *Condizioni d'equilibrio per un liquido chimicamente eterogeneo (solvente e corpo disciolto).* — Se il liquido non è composto di molecole tutte della stessa specie, ma, come avviene per una soluzione, ne contiene di due specie, si potrà stabilire separatamente per ciascuna di queste la condizione d'equilibrio; così indicando coll'indice o coll'apice 1 le quantità che si riferiscono al solvente e coll'indice o apice 2 quelle che si riferiscono al corpo disciolto ed indicando con K_1' ed H_1' le pressioni dovute all'attrazione del solvente pel solvente, con K_2'' ed H_2'' quelle dovute all'attrazione del corpo disciolto pel corpo disciolto e con K_1'', H_1'' oppure K_2', H_2' quelle dovute alle attrazioni del solvente pel corpo disciolto, la condizione d'equilibrio per le molecole del solvente sarà

$$D_1 V_1^2/3 = N_1 m_1 V_1^2/3 = D_1^2 K_1' + D_1 D_2 K_2' \tag{4}$$

e quella pel corpo disciolto sarà

$$D_2 V_2^2/3 = N_2 m_2 V_2^2/3 = D_2^2 K_2'' + D_1 D_2 K_2' \tag{5}$$

3. *Condizione d'equilibrio fra solvente puro e soluzione separati da una superficie semipermeabile.* — Considero ora due strati adiacenti, uno di soluzione l'altro di solvente puro, sottostante, separati da una superficie permeabile al solo solvente. Le pressioni che tendono a far scendere il solvente della soluzione verso il solvente puro o ad opporsi a tale movimento, attribuendo alle prime il segno + alle seconde il segno —, sono: la pressione cinetica del solvente della soluzione, ossia tenendo conto della pressione e della sua influenza sulla velocità, $D_1 U_1^2/3$; l'attrazione che il solvente puro esercita sul solvente della soluzione cioè $+ D D_1 K_1'$; l'attrazione che il solvente della soluzione esercita su se stesso $- D_1^2 K_1'$; l'attrazione che il corpo disciolto esercita sul solvente della soluzione cioè: $- D_1 D_2 K_2'$.

D'altra parte le pressioni che agiscono sul solvente puro e tendono a farlo salire verso la soluzione o ad opporsi a tale movimento sono: la pressione cinetica del solvente puro $- D V_1^2/3$, l'attrazione che esso subisce dal solvente della soluzione e dal corpo disciolto cioè rispettivamente $- D D_1 K_1'$ e $- D D_2 K_2'$; l'attrazione che esso esercita su sè stesso cioè $+ D^2 K_1'$.

Per l'equilibrio la somma algebrica di queste pressioni dev'esser nulla cioè dev'essere:

$$D_1 U_1^2/3 - D V_1^2/3 = D_2 (D + D_1) K_2' - (D^2 - D_1^2) K_1' \tag{6}$$

In una Nota antecedente dopo aver dimostrato elementarmente l'influenza della pressione sulla velocità molecolare dei liquidi, ammisi come

condizione d'equilibrio osmotico $D_1U_1^2 = DV_1^2$, ammisi cioè che la maggior velocità delle molecole del solvente nella soluzione compensasse esattamente il loro minor numero, supponendo che almeno nel caso di soluzioni diluitissime che differiscono pochissimo dal solvente puro, la risultante delle varie attrazioni fosse trascurabile. Difatti essa, che è espressa dal 2° membro della (6), è piccolissima se D_2 è piccolissimo e D_1 pochissimo differente da D, ma in tal caso anche il valore del 1° membro è piccolissimo, e non è lecito trascurare uno dei due rispetto all'altro. Così se la diluizione fosse infinita ciascuno dei membri si ridurrebbe ad un differenziale p. es. dP e dA e la condizione d'equilibrio sarebbe $dP = dA$ non $dP = 0$.

D'altronde l'esperienza dimostra che la condizione d'equilibrio $D_1U_1^2 = DV_1^2$, ossia $D_1V_1^2 + 3hD_1 . 980 = DV_1^2$ è inesatta; difatti se ne ricava $h = V_1^2(D - D_1)/D_1 . 3 . 980$ e per un'altra soluzione equimolecolare nello stesso solvente, nella quale sia D_1' la densità del solvente si avrebbe pure $h = V_1^2(D - D_1')/D_1' . 3 . 980$, ossia poichè ha lo h stesso valore entrambe le soluzioni $(D - D_1')/(D - D_1) = D_1/D_1' = 1$ per soluzioni molto diluite, ciò che l'esperienza non conferma come si può chiaramente vedere per le soluzioni equimolecolari acquee di alcool, glicerina, zucchero ecc. E' bensì vero che per soluzioni diluitissime $D - D_1' = o$ ed altresì $D - D_1 = o$ ma ne risulta $(D - D_1') : (D - D_1) = 0 : 0$ cioè indeterminato e non necessariamente nullo].

Sostituendo a DV_1^2 il valore D^2K_1' dato dalla (2)' per $r = \infty$, a $D_1U_1^2$ il valore $D_1V_1^2 + 3hD_1 980$ dato dalla (3) e poscia a $D_1V_1^2$ il valore $D_1^2K_1' + D_1D_2K_2'$ dato dalla (4) la (6) si riduce a

$$(6)' \qquad hD_1 . 980 = DD_2K_2'$$

ossia osservando che la (5), se D_2 è molto piccolo, si riduce a: $D_2V_2^2/3 = D_1D_2K_2'$:

$$(6)'' \qquad hD_1 . 980 = D_2V_2^2/3 .$$

Cioè nel caso d'una soluzione molto diluita nella quale D_2 possa trascurarsi rispetto a D e a D_1 e possa ritenersi approssimativamente $D = D_1$, si ha l'equilibrio fra il solvente e la soluzione adiacenti alla superficie semipermeabile quando l'eccesso di pressione della soluzione rispetto al solvente (ossia la pressione osmotica) è uguale alla pressione dovuta all'attrazione del corpo disciolto pel solvente puro, oppure quando essa pressione osmotica è uguale alla pressione del corpo disciolto considerato come un gaz, pel quale valgano le leggi di Boyle, di Gay-Lussac e d'Avogadro. Questa forma della condizione d'equilibrio è quella generalmente in uso, ma anche la prima, che le è equivalente (ciò che prova la sua giustezza), può talora esser utile, come nei casi seguenti.

Non mi sono occupato di altre possibili azioni del diaframma sul solvente o sulla soluzione, all'infuori della semipermeabilità, perchè esse non potrebbero modificare il risultato finale senza causare una contraddizione col primo principio di termodinamica ed introdurrebbero quindi una complicazione inutile nel ragionamento, come risulta dal fatto che la stessa altezza osmotica può ottenersi teoricamente e sperimentalmente perfino con un diaframma del tutto impermeabile.

4. *Indipendenza dell'attrazione molecolare dalla massa delle molecole; ipotesi sulla natura di questa attrazione.* — È notevole la seguente conseguenza che si deduce dalla condizione di equilibrio (4) del corpo disciolto. Se si suppone che D_2 sia trascurabile rispetto a D_1, almeno per approssimazione, essa si riduce, trascurando una piccolezza di 2° ordine, a:

$$D_1 D_2 K_2' = D_2 V_2^2/3$$

ossia in una soluzione diluita l'attrazione del corpo disciolto pel solvente è uguale alla pressione del corpo disciolto considerato come un gaz e quindi a temperatura costante non dipende che dal numero delle molecole di questo per cm.^{3} e non dal peso molecolare del corpo disciolto nè da quello del solvente e cresce proporzionalmente alla temperatura assoluta.

Questa indipendenza dell'attrazione molecolare dalla massa delle singole molecole che si attirano, appare strana se tale attrazione si considera come un caso particolare della gravitazione universale, ma siccome l'effetto di questa è noto e non basta, di gran lunga, a dar conto degli effetti della coesione, non rimane per spiegare questa, altra causa nota che l'attrazione fra le cariche elettriche delle molecole convenientemente orientantisi nonostante il loro movimento. In tale ipotesi l'attrazione non dipenderebbe affatto dal peso delle singole molecole ma bensì dal loro numero, che determina la quantità delle masse elettriche agenti e la loro distanza. Essa ipotesi darebbe altresì una spiegazione della legge delle attrazioni a distanza posta dal Laplace a base del suo calcolo della risultante della coesione, cioè che esse attrazioni sono insensibili a distanze apprezzabili delle masse attraentisi, poichè le masse elettriche di ciascuna molecola essendo uguali, contrarie e vicinissime, le loro azioni si elidono a distanze apprezzabili. Spiegherebbe inoltre perchè fra due solidi rigidi, per quanto perfettamente combacianti e premuti l'un contro l'altro, l'adesione è molto minore della coesione; la distanza fra le molecole è bensì ridotta al minimo, ma l'orientazione delle molecole non è quella opportuna.

La suddetta indipendenza dell'attrazione dalla massa serve altresì a spiegare l'uguaglianza della tensione di vapore di soluzioni equimolecolari di corpi diversi nello stesso solvente; tuttavia essa non va intesa che approssimativamente e nelle condizioni per le quali fu ottenuta.

5. *Cause della minor tensione di vapore delle soluzioni rispetto al solvente e dell'uguaglianza di tensione delle soluzioni equimolecolari.* — La minor tensione di vapore delle soluzioni rispetto a quella del solvente puro può essere attribuita precipuamente a due cause, cioè alla minor densità del solvente, ossia al minor numero di molecole evaporabili per cm.[3] o anche per cm.[2] di superficie ed alla attrazione del corpo disciolto pel solvente, la quale agendo sul solvente liquido si oppone alla sua evaporazione ed agendo sul vapore del solvente ne facilita la condensazione.

A prima vista l'efficacia della prima causa può essere messa in dubbio, poichè se D_1' e D_1'' sono le densità del solvente in due soluzioni equimolecolari di due diversi corpi, ossia N_1' ed N_1'' i numeri rispettivi di molecole per cm.[3] e $p'\,p''$ le tensioni di vapore si dovrebbe avere:

$$\frac{p-p'}{p-p''}=\frac{D-D'}{D-D_1''}=\frac{N-N_1'}{N-N_1''}$$

ossia poichè $p'=p''$ dovrebbe essere

$$(D-D_1')/(D-D_1'')=1$$

ciò che non è confermato dall'esperienza; se le soluzioni fossero diluitissime potrebbe bensì la suddetta frazione divenire 0/0.

Si può tuttavia dimostrare che entrambe le cause suddette sono equivalenti se convenientemente interpretate e conducono allo stesso valore di $p-p'$.

Ad un numero grandissimo N_1 di molecole del solvente aggiungo un piccol numero N_2 di uguali molecole che si mescoleranno uniformemente colle prime, ma la cui azione considero separatamente. Si hanno così precipuamente le seguenti azioni: 1° attrazione reciproca delle N_1 molecole sulle N_1 medesime (cioè di ognuna su tutte le altre); 2° attrazione reciproca delle N_1 sulle N_2; 3° attrazione delle N_2 sulle N_2 stesse; 4° evaporazione di un certo numero n_1 per secondo delle N_1 molecole; 5° evaporazione di un numero proporzionale n_2 delle N_2; n_1 ed n_2 devono essere proporzionali ad N_1 ed N_2 perchè questi due gruppi di molecole non differiscono l'uno dall'altro senonchè pel diverso numero. Quindi se chiamiamo p la tensione di vapore del solvente e p' quella parziale che è dovuta solo alle n_1 molecole che si evaporano e condensano si ha:

$$\frac{p'}{p}=\frac{n_1}{n_1+n_2} \qquad \frac{p-p'}{p}=\frac{n_2}{n_1+n_2}.$$

Le azioni 2 e 3 compensano esattamente, negli effetti sulla tensione di vapore, quella 5; difatti se togliamo dal liquido le N_2 molecole suddette vengono a mancare tanto le azioni 2 e 3 che tendono a far diminuire la tensione di vapore quanto l'azione 5 che tende a farla aumentare, ora siccome

la tensione del liquido rimane immutata, ne segue che le suddette azioni producono effetti uguali e contrarî. Si ha dunque che sulla tensione di vapore l'evaporazione dovuta alle N_2 molecole produce un effetto uguale e contrario all'attrazione di esse N_2 molecole sulle $N_1 + N_2$.

Sostituendo ora le N_2 molecole di solvente con altrettante di un corpo solubile in esso e non volatile e facendo astrazione dalla variazione di volume possibile, le attrazioni cioè le azioni 1, 2, 3 rimangono approssimativamente immutate perchè si è visto che in queste condizioni esse dipendono dal numero e non dalla natura delle molecole, l'evaporazione delle n_1 molecole rimane invariata e solo viene a mancare il numero n_2 di molecole di vapore prodotto dalle N_2 molecole di solvente. Si può dunque considerare la diminuzione della tensione come causata dalla diminuita evaporazione per effetto delle molecole non evaporabili del corpo disciolto che ne sostituiscono altrettante del solvente. Si ha dunque anche in questo caso:

$$\frac{p-p'}{p} = \frac{n_2}{n_1+n_2} = \frac{N_2}{N_1+N_2}.$$

Siccome però l'effetto della mancata evaporazione è uguale e dello stesso segno di quello dell'attrazione delle N_2 molecole del corpo disciolto sulle N_1 del solvente (trascurando N_2 rispetto ad N_1) si potrà prendere questa come misura per la diminuzione di tensione. Si avrà così poichè anche l'evaporazione prodotta dalla N_1 molecole è di effetto uguale e contrario all'attrazione reciproca delle N_1 molecole:

$$\frac{p-p'}{p} = \frac{N_1 N_2 K'}{N_1^2 K'} = \frac{N_2}{N_1}$$

usando come misura delle attrazioni $N_1 N_2 K'$ invece di $D_1 D_2 K$ e $N_1^2 K'$ invece di $D^2 K$ usati precedentemente.

Da questa relazione ottenuta indipendentemente dall'osmosi si ricava per l'altezza h' d'una colonna di vapore in equilibrio, avente le tensioni p' in cima e p in basso:

$$h' = \frac{p-p'}{3.980} = \frac{1}{980}\frac{N_2}{N}\frac{p}{d} = \frac{1}{3.980}\frac{N_2}{N}v^2$$

se v e d sono la velocità molecolare e la densità assoluta del vapore.

Dalla (6) l'altezza osmotica della soluzione di N_2 molecole in N_1 di solvente è:

$$h = \frac{1}{d.980}\frac{D_2}{D}V_1^2 = \frac{1}{3.980}\frac{N_2}{N}\frac{m_2}{m_1}V_2^2$$

e poichè il corpo disciolto si può considerare come un gaz sarà $m_1 v^2 = m_2 V_2^2$ e quindi le altezze h ed h' benchè riferentisi a fenomeni diversi sono uguali.

6. *Influenza della curvatura della superficie d'un liquido sulla tensione del suo vapore.* — La relazione fra la tensione di vapore di un liquido, la curvatura della sua superficie e la corrispondente altezza capillare può essere dedotta dalla condizione d'equilibrio (2)' fra la pressione dovuta alla velocità delle molecole e quella dovuta a la coesione, quando si tenga conto dell'azione del vapore che pure contribuisce all'equilibrio, poichè senza di essa (p. es. in uno spazio illimitato) la pressione dovuta alla velocità predominerebbe e farebbe evaporare tutto il liquido.

Se p è la tensione del vapore, d la sua densità sopra una superficie piana del liquido, v la sua velocità molecolare, la (2)' diviene:

$$DV^2/3 - dv^2/3 = D^2K - d^2K$$

ossia:

$$p = dv^2/3 - d^2K = DV^2/3 - D^2K\,.$$

Se invece la superficie del liquido è p. es. convessa e di raggio r, la pressione unitaria dovuta alla coesione sarà $K + H/r$, la velocità delle molecole del liquido sarà U, la tensione e densità del vapore p' e d' e la condizione d'equilibrio diverrà:

$$\frac{1}{3}DU^2 - \frac{1}{3}d'v^2 = D^2\left(K + \frac{H}{r}\right) + Dd'\left(K - \frac{H}{r}\right) - Dd'\left(K + \frac{H}{r}\right) - d'^2K\,.$$

In questa relazione è stata introdotta l'attrazione del liquido pel vapore e quella reciproca perchè le pressioni non sono esattamente uguali e contrarie, mentre lo sono se la superficie del liquido è piana. Si ha dunque:

$$p' = \frac{1}{3}d'v^2 - d'^2K = \frac{1}{3}DU^2 - D^2\left(K + \frac{H}{r}\right) + 2Dd'\frac{H}{r}\,.$$

Ora $DU^2/3 = DV^2/3 + hD.980$, $D^2H/r = hD.980$ se h è l'altezza capillare corrispondente al menisco di raggio r, e $2Dd'.H/r = 2hd'.980$. Si ottiene così eseguendo le riduzioni:

$$p' = DV^2/3 - D^2K + 2hd'.980 = p + 2hd'.980\,.$$

Si ottiene quindi per $p' - p$ il valore $2hd'\,980$ esattamente doppio del vero, ciò che fa supporre un errore nel ragionamento, che non sia non difficile a correggere.

Se difatti si suppone, come è molto probabile, che il passaggio dalla densità d' del vapore a quella D del liquido non sia discontinuo ma avvenga gradatamente, lo strato di liquido che subisce la pressione $d'v^2/3$ del vapore, e che esercita su di esso e ne subisce l'attrazione reciproca non ha la densità D dell'interno del liquido, ma bensì una intermedia fra D e d'.

Se si suppone che essa sia $(D + d')/2$ ossia con molta approssimazione $D/2$ si ha per l'azione reciproca,

$$\frac{Dd'}{2}\left(K + \frac{H}{r}\right) - \frac{Dd'}{2}\left(K - \frac{H}{r}\right) = Dd'H/r = hd'.980$$

e si ha quindi in conformità del 1° principio di termodinamica:

$$p' = p + hd'.980$$

dove a causa della piccolezza di $h\,d'$ si può prendere senza errore d' invece di $(d + d')/2$.

Fisica — *Sulla preparazione delle soluzioni colloidali di Selenio.* Nota di A. Pochettino, presentata dal Socio Blaserna.

I metodi finora usati per ottenere delle soluzioni colloidali di selenio sono i seguenti:

a) (H. Schulze [1]); per riduzione del SeO_2 in soluzioni molto diluite neutre con opportune quantità di SO_2; si ottiene così, secondo l'Autore, un liquido rosso presentante per fluorescenza un bel colore bleu.

b) (A. Gutbier [2]); per riduzione del SeO_2 in soluzioni neutre, diluite, tiepide con soluzioni molto diluite (1:2000) di idrato di idrazina; si ottiene in tal modo una soluzione gialla il cui colore diventa rosso se la si riscalda o la si lascia molto tempo a sè; anche secondo quest'Autore la soluzione così ottenuta è fluorescente in bleu. Le soluzioni così ottenute non sono molto stabili; si può ottenerne delle più stabili, secondo C. Paal e H. Koch [3], usando come colloidi protettori i sali di sodio degli acidi lisalbinico e protalbinico. Il metodo più semplice è infine quello proposto da:

c) E. Müller ed R. Nowakowski [4]; il quale consiste nel far passare una corrente continua ad una tensione di 220 Volta attraverso una cellula elettrolitica contenente acqua pura con elettrodi di platino, dei quali il catodo sia coperto parzialmente di selenio fuso. Appena chiusa la corrente si vede attorno ai punti di contatto Se — Pt sul catodo formarsi una nubecola rossastra che man mano scende in seno al liquido, il quale finisce per rimanere poi colorato in rosso-giallastro tanto per trasparenza che per riflessione.

Le soluzioni così ottenute sono abbastanza stabili, ma, dopo un certo tempo variante da 24 a 48 ore, lasciano precipitare del Se rosso insolubile.

(1) Journ. f. prakt. Chemie (2), *32*, pag. 390 (1885).
(2) Zeit. f. anorg. Chemie, *32*, pag. 106 (1902).
(3) Berichte, *38*, pag. 526 (1905).
(4) Beriche, *38*, pag. 3779 (1905)

Insieme col Se colloidale si forma del SeH_2, il quale, se si opera con corrente a bassa tensione, si ossida in parte per l'ossigeno che si svolge all'anodo e in parte (?) per l'ossigeno dell'aria. Ripetendo le esperienze di Müller e Nowakowski ho osservato alcuni fatti l'esposizione dei quali forma oggetto della presente Nota.

1. Ho cominciato col ripetere queste esperienze usando come elettrodi due lastrine di platino aventi ciascuna un'area di 570 mm.^{2} immerse in acqua distillata; sulla lastrina funzionante da catodo era depositata per fusione una goccia di Se allo stato vetroso, del diametro di 1 cm., e dello spessore al centro di circa 1,5 mm.: il voltaggio applicato era di 48 Volta, dato da una batteria di accumulatori. Chiuso il circuito, che contiene oltre la cellula elettrolitica anche un milliamperometro di precisione Siemens-Halske, si osservò in primo luogo, che, contemporaneamente al prodursi della colorazione rossa nel liquido vicino al catodo, *l'intensità della corrente va crescendo a partire dall'istante della chiusura del circuito*; ogni volta che si agita il liquido nella cellula, l'intensità della corrente cala bruscamente per poi risalire, appena cessa l'agitazione, al punto di prima e continuare poi a crescere fino a raggiungere un certo limite che può essere fino di 10 volte il valore iniziale; se durante l'esperienza si mantiene il liquido in continua agitazione l'intensità della corrente cresce ancora, ma raggiunge il suo valore limite in un tempo maggiore.

Quest'aumento dell'intensità della corrente attraversante le cellule si riscontra anche a voltaggi inferiori a 18 Volta. Se si usa una forza elettromotrice inferiore a 1,8 Volta, la formazione di Se colloidale non avviene in modo visibile neppure dopo un passaggio prolungato della corrente; anche in questo caso però l'intensità di essa cresce in principio. Può darsi che ciò sia dovuto alla formazione di acido selenioso [1] nella cellula, ma il liquido in essa contenuto non dà traccia di acidità sensibile. Con una forza elettromotrice di 48 Volta e un'intensità media di corrente di 7 milliampère si ottiene in 5 ore una soluzione contenente circa 24 centigrammi di Se per litro [2]. Non è però possibile determinare con esattezza la concentrazione delle soluzioni così ottenute, perchè, in primo luogo non si sa quanto Se si trasformi in SeH_2 e poi in H_2SeO_3; ho inoltre osservato che se si prolunga la durata della corrente elettrica in modo da liberare dal catodo più di 24 centigrammi di Se per litro d'acqua comincia a depositarsi del Se rosso sul fondo della cellula. Ho tentato di concentrare una tale soluzione a bagno maria, ma parte del Se è precipitata in fondo al recipiente allo stato nero vetroso; dializzandola si ha sulla membrana del Se rosso pulverulento solubile; se la si lascia a sè, dopo circa 24 ore comincia a depo-

[1] Vedi Nota di Müller e Nowakowski.

[2] Dedotto dalla diminuzione di peso del Se attaccato al catodo.

sitarsi sulle pareti del recipiente del Se formando una tenuissima patina rossa, fortemente aderente, che va sempre più aumentando di densità. Questo deposito, anche dopo allontanato il liquido, presenta per trasparenza un colore bleu e per riflessione un color rosso; dunque la doppia colorazione osservata da Gutbier e da Schulze non sembra dovuta a un fenomeno di fluorescenza; ritorneremo più tardi su quest'argomento.

2. Prendiamo ora una soluzione colloidale di Se preparata con questo metodo e, filtratala con cura, facciamola attraversare da una corrente elettrica, a un voltaggio di 40 Volta, mediante due elettrodi di platino pulito; si vede subito: 1) che intorno all'anodo, come già osservò il Biltz [1], si va raccogliendo il Se rosso solubile; 2) che l'intensità della corrente va crescendo; 3) che parte del Se si deposita allo stato rosso sul fondo del recipiente; 4) che man mano il liquido va perdendo il colore rosso e comincia a diventare leggermente bleu per trasparenza; sembra dunque che la grandezza dei granuli del colloide vada cambiando. Se si lascia in riposo la soluzione, l'intensità della corrente, quando si ricomincia, è più bassa, ecco un esempio:

0m	20m	40m	60m	120m
40,5	51	55		62
dopo un intervallo di 15 ore:				
38,5	49	54	58	59
dopo un intervallo di 4 ore:				
37	50	58	60	64
dopo un intervallo di 14 ore:				
37	50	56	58	
dopo un intervallo di 5 ore:				
38	52	58	59	
e dopo un intervallo di 14 ore:				
40	51 $^1/_2$	59	60	63

In prima linea sono riportati gli intervalli di tempo ai quali venne letta l'intensità della corrente a partire dall'istante della chiusura del circuito, in ogni linea sono poi riportate le intensità di corrente in milliampère corrispondenti a ciascuna serie di determinazioni. Tutte le serie si riferiscono ad una stessa soluzione e all'inizio di ciascuna serie il liquido venne agitato; è notevole il fatto che l'intensità della corrente all'inizio di ciascuna serie riassume sensibilmente il valore di prima. La resistenza elettrica di queste soluzioni così preparate ha un andamento che corrisponde abbastanza bene alle variazioni dell'intensità della corrente su menzionate, mostrando come

[1] Berichte, *37* pag. 1095 (1904).

nessun fenomeno secondario importante a questo riguardo si svolga sugli elettrodi. Ho adoperato per queste misure: una coppia di elettrodi a sonda del Köhler, i cui due elettrodi in platino, platinato col solito processo, sono quadrati di un centimetro di lato e disposti parallelamente alla distanza di 6 mm.: e un ponte di Wheatstone, modello Siemens, con rocchetto e telefono. Ho trovato che se la resistenza iniziale corrispondente allo strato di soluzione fra gli elettrodi è di 2970 Ohm, dopo il passaggio della corrente per circa un'ora questa resistenza è solo più di 1998 Ohm; lasciata la soluzione a sè per circa 15 ore, ho trovato una resistenza di 3010 Ohm.

3. Se si fa passare una corrente elettrica attraverso una soluzione diluita di acido selenico, questo si elettrolizza e si può ottenere ancora del Se colloidale; i fenomeni che si presentano sono però oltremodo complicati. Si abbia una cellula voltametrica a elettrodi di Pt ripiena di una soluzione diluita di anidride seleniosa e si applichi una forza elettromotrice di 3 Volta, si osserva che il catodo si va ricoprendo di una patina color rosso che man mano si va facendo sempre più scuro; dopo una diecina di minuti primi comincia a cadere dal catodo del Se rosso, il liquido rimane però sensibilmente incolore e *l'intensità della corrente va calando*; p., es. in un'esperienza, da 18 a 11 milliampère in 50 minuti primi. Se si fa l'esperienza applicando invece una forza elettromotrice di 17 Volta, il catodo si ricopre, in meno di un secondo, di un deposito rosso che crescendo man mano di spessore, diventa poi incoerente e cade sul fondo del recipiente mentre quello rimasto sull'elettrodo va diventando bruno; *l'intensità della corrente rimane sensibilmente costante* (p. es., 120 milliampère). Applichiamo infine una forza elettromotrice di 48 Volta; si ha subito al catodo un deposito rosso che man mano si scioglie nell'acqua *mentre l'intensità della corrente va crescendo*; per es., in un'esperienza da 0,40 a 0,50 ampère in 5 minuti primi; dopo 15^m il liquido è divenuto color rosso in luce riflessa e bleu per trasparenza mentre il catodo va ricoprendosi di uno strato nero di Se vetroso. Che nel liquido si trovi del Se allo stato colloidale è fuori dubbio perchè, filtrato, rimane color rosso e trattato con una soluzione leggermente acida di cloruro di sodio diventa incoloro mentre precipita sul fondo del recipiente del Se rosso insolubile; che sul catodo si sia depositato del Se allo stato vetroso è anche fuori di dubbio perchè lo strato nero su ricordato presenta tutte le proprietà fisiche e chimiche del Se non conduttore e poi perchè se si lavano i due elettrodi e li si dispone in una vaschetta contenente acqua distillata e poi per questa cellula faccio passare una corrente elettrica di conveniente direzione ho di nuovo la produzione di Se colloidale e il solito fenomeno dell'accrescimento della intensità della corrente.

4. Per esaminare partitamente quello che avviene in vicinanza al catodo e quello che avviene in vicinanza all'anodo, separiamo i due elettrodi mediante un setto poroso disponendo le cose così: in un vaso di vetro po-

niamo un vaso poroso cilindrico di quelli da pile Bunsen (marca Ginori), poi nel vaso esterno mettiamo la lastrina di Pt col Se funzionante da catodo; riempiamo tutto di acqua distillata disponendo le cose in modo che il livello iniziale sia eguale dentro e fuori il vaso poroso e che il livello del liquido fuori rimanga sensibilmente costante per tutta l'esperienza; chiudiamo il vaso poroso masticiandovi sopra un imbuto di vetro col vertice in alto prolungantesi in un tubo di vetro, graduato per poter determinare le variazioni di livello del liquido nella camera catodica, e grande abbastanza perchè i gas svolgentisi nell'elettrolisi possano sfuggire liberamente; quindi facciamo passare la corrente [1]: il primo fatto che si osserva è il solito formarsi di una soluzione colloidale di Se nella camera catodica, poi un aumento dell'intensità della corrente e infine una marcata cataforesi che trasporta l'acqua dalla camera anodica nella catodica. Ecco, per esempio, il risultato di un'esperienza scelta a caso fra le molte eseguite:

Intervallo di tempo dalla chiusura del circuito . .	0^m	1^m	7^m	23^m	29^m	54^m	55^m	67^m	92^m	97^m	105^m	115^m
Cm.^{3} di acqua trasportati dalla corrente	—	—	1	7	9 $^1/_2$	35	37	63	126	136	161	200
Intensità della corrente in milliampère	3,3	4,5	7	11	12,5	17,5	17,5	19,5	22	22	22,5	22,5

Dopo circa 25′ il liquido che si trova nella camera catodica presenta nettamente una reazione basica e quello nella camera anodica una reazione acida. Se ad un certo punto si rovescia il senso della corrente applicata si osserva: 1) una fuoruscita del liquido dalla camera catodica nella anodica contemporaneamente alla quale nella camera anodica, ove prima si aveva reazione acida, comincia ad aversi reazione basica specialmente nelle vicinanze del vaso poroso; quindi è uscito fuori il liquido basico che era prima nella camera catodica, del colloide però non fuoriesce traccia di sorta; 2) che l'intensità della corrente diminuisce e in un tempo eguale a quello che ha durato la prima operazione ritorna al valore che aveva al principio dell'esperienza. Dall'esame dei risultati ottenuti si può dedurre che il fenomeno della cataforesi è facilitato dalla presenza nella camera catodica della soluzione colloidale di Se, il che del resto è anche dimostrato dalla seguente esperienza: se si mettono in serie due cellule eguali, una delle quali col catodo parzialmente ricoperto di Se, l'altra col catodo di Pt puro e si regolano i livelli del liquido nelle due camere in modo che siano uguali nelle due cel-

[1] Nella disposizione da me adottata la superficie porosa attiva è di 184 cm.^{2}, la forza elettromotrice applicata di 48 Volta; i due elettrodi sono completamente immersi e sono connessi al circuito mediante fili di Pt di 0,2 mm. di diametro in modo da far sì che la superficie degli elettrodi sia durante tutta l'esperienza sensibilmente la stessa.

lule, si trova che il fenomeno della cataforesi è molto maggiore nelle cellula in cui il catodo è parzialmente ricoperto di Se.

Il passaggio del Se allo stato colloidale avviene in questo metodo senza sviluppo sensibile di calore, infatti ponendo due termometri (sensibili al $\frac{1}{200}$ di 1°) uno vicino al catodo nella camera catodica e uno fuori si hanno le seguenti temperature successivamente osservate di quarto in quarto d'ora con una corrente di 8 milliampère a 48 Volta:

I (catodo)	20°,35	20°,45	20°,70	20°,90
II (catodo)	26°,40	20°,40	20°,75	20°,94

5. Se invece di usare sul Pt del catodo del Se vetroso, si usa del Se al quale si sia fatta compiere col calore la nota trasformazione in conduttore, si ha una maggiore facilità alla formazione della soluzione colloidale di Se e i fenomeni cataforetici su ricordati si presentano in misura sensibilmente maggiore.

6. Come ho già riferito riguardo all'aumento dell'intensità di corrente che si nota quando si inserisca nel circuito di una corrente una cellula riempita di una soluzione colloidale di Se, ho voluto vedere se l'aumentare dell'intensità di corrente che si nota durante la formazione di queste soluzioni sia dovuto ad un reale aumento di conducibilità del liquido o ad una alterazione degli elettrodi: per la scomparsa graduale di parte del Se vetroso sul catodo, o per il deposito di Se rosso all'anodo o per altra ragione. Ho quindi disposte le cose al solito modo per preparare la soluzione colloidale di Se, e ogni tanto colla sonda del Köhler, già menzionata, andavo a determinare la resistenza del liquido nella cellula nello spazio fra i due elettrodi avendo cura di lavare ogni volta la sonda in acqua distillata e di agitare il meno possibile il liquido nel fare ogni misura, poichè la sonda veniva estratta ad ogni misura. Ecco un esempio dei risultati ottenuti:

Tempo decorso dalla chiusura della corrente . .	0	16^m	28^m	58^m	117^m
Intensità della corrente osservata in milliampère .	7	8	9	10	12
Resistenza	64000	60000	52000	44000	40000
Intensità della corrente calcolata	7	7,4	8,6	10,1	11

Nell'ultima linea sono riportati i valori dell'intensità della corrente calcolati in base alle singole resistenze osservate e all'intensità di corrente osservata all'inizio dell'esperienza; sembra dunque che, almeno entro i limiti

di tempo della misura, la variazione di resistenza della cellula avvenga tutta nel liquido in essa contenuto.

Se si esamina la variazione di resistenza dei liquidi contenuti rispettivamente nella camera anodica e catodica quando i due liquidi si trovino separati dal setto poroso, si giunge a questo risultato:

Appena immersi gli elettrodi le due resistenze corrispondenti alla sonda Köhler sono eguali e di circa 50000 Ohm; ma dopo 10′, *senza che il circuito venga ancora chiuso*, mentre nella camera anodica pel liquido compreso nella sonda si ha una resistenza ancora di 50000 Ohm, nella camera catodica si ha una resistenza di 14000 Ohm, dopo 15^m rispettivamente di 50000 e 13000 Ohm, e dopo circa un'ora: 45000 e 7800 Ohm; appena chiuso il circuito, in ambedue le camere, si ha una forte diminuzione di resistenza, e questa diminuzione è molto più forte nella camera catodica, infatti dopo 1^m si hanno rispettivamente nella camera anodica e nella catodica resistenze di 44000 e 7700 Ohm, dopo 20^m di 14200 e 1180 Ohm e infine dopo un'ora circa le due resistenze sono ridotte a 8100 e 697 Ohm rispettivamente.

Mi riservo di studiare in seguito più minutamente questi fenomeni.

7. Noto intanto che in tutte le soluzioni colloidali di Se da me preparate non potei constatare che la luce avesse alcuna influenza nei riguardi della resistenza elettrica.

8. Ho voluto infine studiare l'attrito interno di queste soluzioni colloidali di Se; ho adoperato per ciò il viscosimetro di Ostwald con quattro tubi di calibro e lunghezze differenti sperimentando sempre sulla soluzione più concentrata che mi fu possibile ottenere. Nelle seguenti tabelle sono riportate le durate d'efflusso in minuti secondi di una stessa quantità di acqua distillata e di soluzione colloidale nei diversi tubi a diverse temperature:

Tubo n. 1 $t = 19°,9$

Acqua	Soluzione	Acqua
$67^s,2$	$67^s,2$	$67^s,2$
67 ,3	67	67
67 ,2	67	67
67	66 ,9	67

Tubo n. 2 $t = 19°,4$

Acqua	Soluzione	Acqua
$124^s,5$	$124^s,2$	$124^s,2$
124 ,2	124 ,2	124 ,2
124	124 ,2	124

Tubo n. 1 $t = 47°,5$

Acqua	Soluzione	Acqua
$39^s,2$	$39^s,4$	$39^s,4$
39 ,2	39 ,2	39
39	39	39

Tubo n. 3 $t = 20°,1$

Acqua	Soluzione	Acqua
1200^s	1200^s	1190^s
1190	1196	1186
1190	1193	1205
1203	1196	1194

Tubo n. 4 $t = 20°,05$			*Tubo* n. 3 $t = 50°,1$		
Acqua	Soluzione	Acqua	Acqua	Soluzione	Acqua
2743^s	2750^s	2752^s	658^s	$658^s,5$	659^s
2752	2750	2754	658 ,5	658	659 ,5
2752	2752	2751	657 ,5	658	658

Dobbiamo dunque concludere, come era da aspettarsi, che l'attrito interno delle soluzioni colloidali di Se è sensibilmente lo stesso di quello dell'acqua distillata con cui dette soluzioni vennero preparate.

Soluzioni colloidali di Se preparate col metodo di Gutbier diedero lo stesso identico risultato.

Chimica. — *Composti del rame coll'albumina d'uovo* [1]. Nota di Alberto Scala e Giuseppe Bonamartini, presentata dal Socio P. Blaserna.

Era già noto, per le esperienze di Loeb [2], che soluzioni isotoniche di cloruro di sodio, in acqua distillata, sono nocive pel Fundulus e per le sue uova, e che cotesta azione nociva poteva essere annullata, aggiungendo alla soluzione piccole quantità di solfato o di nitrato di calcio, oppure piccole quantità di un cloruro dei metalli seguenti: bario, stronzio e magnesio. Tutti sali cioè con catione bivalente, al quale, secondo Loeb, era veramente dovuta l'azione antinociva specifica.

Però, in seguito, fu dimostrato [3] che l'azione nociva di soluzioni isotoniche di cloruro di sodio sui corpuscoli rossi del sangue, poteva essere annullata dal carbonato di calcio, e, sulle opaline, dai carbonati di calcio, di sodio e di potassio. Perciò l'ipotesi della specificità dei cationi bivalenti veniva ad essere assolutamente annullata, dal momento che carbonati con catione monovalente, ed anzi con lo stesso catione del sale nocivo, producevano lo stesso effetto benefico. Da ciò discendeva naturale l'ipotesi che il cloruro di sodio producesse nell'interno dei corpuscoli rossi del sangue e del corpo delle opaline un ambiente acido incompatibile colla vita di coteste cellule o di cotesti esseri monocellulari, abituati a vivere in ambiente neutro e rispettivamente alcalino; perchè un alcali qualsiasi era capace di annullare gli effetti nocivi del cloruro di sodio.

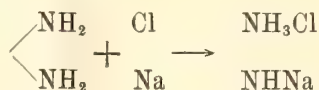
E la formazione dell'ambiente acido interno si suppose che avvenisse per una combinazione del cloruro di sodio colle albumine o materie albu-

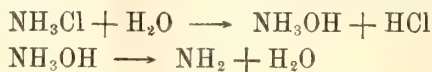
[1] Lavoro eseguito nell'Istituto di Igiene della R. Università di Roma.

[2] *Studies in General Physiology*. Second series, XV, IIª, 544 e 708.

[3] Mengarini Traube Margherita e Scala A., Archivio di fisiologia, 1906, *3*, 572; 1907, *4*, 605.

minoidi del protoplasma, e precisamente coi loro gruppi ammidici laterali, secondo la forma semplice seguente:

$$\left\langle\begin{matrix} NH_2 \\ NH_2 \end{matrix}\right. + \begin{matrix} Cl \\ Na \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} NH_3Cl \\ NHNa \end{matrix}$$

Nella quale il gruppo NH_3Cl, fortemente dissociato ed in parte anche idrolizzato, tende a mettere in libertà l'acido cloridrico ed a ripristinare l'NH_2:

$$NH_3Cl + H_2O \longrightarrow NH_3OH + HCl$$
$$NH_3OH \longrightarrow NH_2 + H_2O$$

Nel caso poi che al miscuglio, ove si suppone che esista il composto dianzi simboleggiato, si aggiunga un alcali, si stacca il cloro per formare un cloruro e rimane nella molecola il sodio in una forma che, per le esperienze dianzi citate, non è più di ostacolo alle reazioni indispensabili nel processo vitale.

Però, siccome l'accertamento sperimentale delle varie combinazioni o passaggi non era possibile coi metalli alcalini, essendo coteste combinazioni solubili nell'acqua, anzi più solubili delle albumine od albuminoidi stessi da cui provengono [1], era necessario di ricorrere ai metalli pesanti, i quali dànno composti insolubili.

Difatti Bonamartini e Lombardi [2], in una pubblicazione preliminare, hanno dimostrato che trattando l'albume d'uovo, sciolto in maggiore o minore quantità di acqua, con soluzione di solfato di rame sola e con soluzione di solfato di rame e poi con soda, si ottengono due composti, in uno dei quali il rame (Cu) e l'acido solforico (SO_4) si trovano nelle proporzioni stesse che nel solfato; nell'altro invece il rame è in proporzione molto superiore all'acido solforico:

1° composto . . .	Cu	5,26 %	SO_4	7,30
2° composto . . .	Cu	25,18 %	SO_4	7,32

Ciò che rendeva sempre più probabile l'ipotesi avanzata dianzi per il cloruro di sodio, per la quale anche il solfato di rame contrarrebbe colla albumina una combinazione da cui si può liberare acido solforico per dissociazione e per idrolisi, oppure distaccare per mezzo di un alcali. Onde la esistenza di due combinazioni: una con meno rame o *acida*, l'altra con più rame o *neutra*.

Contuttociò, la esistenza di una vera combinazione acida non appariva abbastanza certa; perchè si poteva sempre supporre che il solfato di rame

(1) M. Mengarini e A. Scala, Biochem. Zeitschr, 1909, *17*, 473 e seg.

(2) Rendiconti Soc. Chim. di Roma, 1907, 183; Hoppe-Seyler's Zeitschr. 1908, *58*, 165.

fosse unito alla molecola dell'albumina, piuttosto che chimicamente, in quella forma fisica cui è stato assegnato il nome di assorbimento superficiale; anche perchè il composto non era stato assoggettato ad alcun lavaggio o ad alcun altro cimento chimico. E si poteva dubitare ancora che la combinazione neutra fosse un miscuglio di quella acida e di ossido idrato di rame, quantunque gli sperimentatori sopra citati abbiano avuto l'avvertenza di precipitare dal liquido soltanto una parte, e non la totalità dell'albumina.

Quindi, chiara appariva la necessità di nuove indagini per eliminare cotesti dubbi e risolvere definitivamente una questione, che ha importanza, oltrechè scientifica, anche pratica, in quanto riguarda la funzione dei sali minerali negli organismi animali e vegetali.

Abbiamo perciò preparato il sale acido di rame dell' albumina d'uovo, trattando a freddo con soluzione concentrata di solfato di rame, fino a completa precipitazione, una soluzione filtrata di albume, avendo cura di non aggiungere rame in eccesso, per non ridisciogliere il precipitato. Si lasciava tutto in riposo per qualche ora, poi si filtrava per filtro piano, ed il precipitato, raccolto sul filtro, si faceva sgocciolare nel miglior modo; poi si privava della maggior parte dell'acqua aderente, comprimendolo tra carta bibula a più doppî, rinnovata più volte. Il precipitato, così asciugato, si distaccava dal filtro e si conservava, quando era il caso, in recipiente chiuso.

Ottenuto il composto, abbiamo iniziato esperienze per conoscerne il comportamento verso un lavaggio prolungato con acqua distillata. Perchè, ammessa la forma di combinazione da noi supposta, l'acido solforico ed il rame avrebbero dovuto staccarsi da essa con celerità diversa, avendo sempre però dei punti di contatto colle modificazioni che nello stesso composto apportano gli alcali, funzionando l'acqua come una base.

Nel caso invece che si fosse trattato di una combinazione di assorbimento superficiale, tanto il rame che si eliminerebbe, quanto quello che nel composto potrebbe rimanere, avrebbero dovuto essere nella forma di solfato. Perciò in una esperienza preliminare o di saggio, il precipitato ottenuto, nel modo detto dianzi, da 200 cmc. di soluzione di albumina, è stato lavato sul filtro con acqua distillata fino a che il rame e l'acido soforico, ricercati colle reazioni del ferrocianuro e del cloruro di bario, erano scomparsi dalle acque di lavaggio: per cui sono occorsi molti giorni.

Dopo il lavaggio completo, una parte del precipitato umido, pesata in un ampio crogiuolo di platino, è stata accuratamente ed intimamente mescolata ad una quantità, relativamente abbondante, di un miscuglio di carbonato di sodio e nitro purissimi, e riscaldata, leggermente prima, fortemente poi, fino alla fusione ed alla scomparsa del carbone dalla massa fusa. Dopo raffreddamento, questa si scioglieva nell'acqua distillata; si acidificava la soluzione con acido cloridrico, esente di acido solforico, e si precipitava il rame, aggiungendo cautamente potassa caustica, pure esente di acido solfo-

rico. Si faceva bollire il liquido, per trasformare l'ossido idrato di rame in ossido nero, e si filtrava per filtro, di cui erano note le ceneri. L'ossido si lavava prolungatamente con acqua distillata e si pesava, dopo averlo trattato nel modo conosciuto.

L'acido solforico si determinava nelle acque filtrate e separate dall'ossido di rame nella forma di solfato di bario e nel modo pure conosciuto.

Il residuo insolubile, rimasto sul filtro, ha dato all'analisi il risultato seguente:

Cu in 100 della sostanza umida	1,94
SO_4 » » »	1,31
SO_4 necessario per trasformare 1,94 di rame in solfato	2,92
SO_4 in meno.	1,61

Da cui chiaramente si vede che l'acido solforico ed il rame nel composto lavato non si trovano nella proporzione in cui li troviamo nel solfato, ma l'uno è di gran lunga inferiore all'altro, ad onta che non sia stato tenuto conto dello zolfo contenuto nell'albumina e che pure è stato determinato come acido solforico. In ogni modo, si comprende abbastanza bene che la cifra 1,31 non può essere tutta assegnata all'acido solforico del solfato di rame, che si suppone esistere ancora come tale nel composto lavato; e perciò l'acido solforico perduto dovrebbe essere aumentato di una quantità eguale all'errore, che, in questo caso, non si è potuto calcolare, non conoscendo l'albumina che realmente entra nel composto. Ciò fa supporre che il lavaggio asporti completamente l'acido solforico e che il rame rimanga come in un composto di sostituzione.

Per dimostrare con più certezza questo fatto che è per noi di una importanza grandissima, abbiamo instituito le esperienze che seguono:

Una porzione esattamente pesata del composto, ottenuto e deacquificato nel modo riferito, è stata triturata, insieme con poca acqua, in un mortajo di porcellana, per ridurla una poltiglia finissima, esente di grumi, che poi è stata versata in un grande becher. Il mortajo è stato lavato accuratamente, per non perdere affatto sostanza, e finalmente è stata aggiunta tanta acqua distillata da completare il volume di due litri. Il liquido, mescolato e rimescolato più volte, in tempi diversi, è stato lasciato in riposo per più ore, poi filtrato per filtro piano. Il residuo, rimasto nel becher e sul filtro, è stato nuovamente trattato con due litri di acqua distillata, passato sul filtro e lavato ancora fino alla scomparsa della reazione del rame e dell'acido solforico dalle acque di lavaggio. In questo modo era reso più facile e più celere il lavaggio, poichè con diluizioni così grandi si poteva considerare massima la dissociazione delle parti jonizzate ed anche massima l'idrolizzazione loro.

Il composto lavato si privava della maggior parte dell'acqua nel modo detto e si sottoponeva all'analisi.

In questa serie di esperienze abbiamo determinato il rame e l'acido solforico nel composto che si sottoponeva al lavaggio e contemporaneamente nello stesso lavato, riferendo tutte le analisi alla sostanza secca. Inoltre non abbiamo trascurato di calcolare la quantità di SO_4 corrispondente allo zolfo contenuto nell'albumina combinata, approfittando della media ottenuta dai risultati di varii sperimentatori e raccolti nello specchietto seguente:

Zolfo in 100 di albumina d'uovo, secca	(Hoffmeister)	1,09	SO_4 corrisp. 3,27
" " " "	(Schulz)	1,23	" 3,69
" " " "	(Hopkins)	1,57	" 4,71
	Media . . .	1,296	3,89

Dalle analisi abbiamo ottenuti i risultati seguenti:

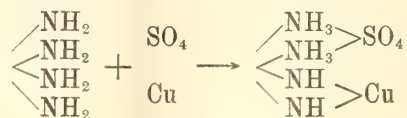
In 100 del composto privo di acqua	Preparato N. 1		Preparato N. 2		Preparato N. 3		Preparato N. 4	
	Prima del lavaggio	Dopo il lavaggio	Prima del lavaggio	Dopo il lavaggio	Prima del lavaggio	Dopo il lavaggio	Prima del lavaggio	Dopo il lavaggio
Cu	5,07	3,68	8,88	2,88	8,25	3,25	11,16	3,31
SO_4	7,75	3,47	14,03	3,87	14,97	3,58	19,30	4,56
Albumina	88,32	94,07	78,10	94,47	77,79	94,39	70,45	93,42
SO_4 corrisp. allo S albumina	3,43	3,65	3,04	3,67	3,03	3,67	2,74	3,63
SO_4 in combinazione col Cu	4,32	0	10,99	0,20	11,94	0	16,56	0,93
Cu corrisp. SO_4 del solfato	2,86	0	7,28	0,13	7,91	0	10,97	0,62
Cu in eccesso	2,21	3,68	1,60	2,75	0,34	3,25	0,19	2,69

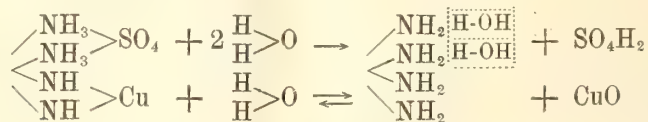
Dai dati analitici riferiti si vede chiaramente che il precipitato ottenuto trattando soluzioni di albumina con solfato di rame, non contiene il rame e l'acido solforico nella proporzione rigorosa da formare solfato di rame, come è stato creduto fino ad ora, ma il rame vi è sempre in eccesso. Si vede altresì che cotesto eccesso è variabile e legato strettamente alla concentrazione dell'albumina nella soluzione da cui è stato ottenuto il composto. È minore, cioè, in quei preparati che contengono meno albumina, e maggiore in quelli che ne contengono più. Ovvero è minore in quei preparati ottenuti da soluzioni di albumina piuttosto concentrate, e maggiore in quelli ottenuti da soluzioni piuttosto diluite:

	Albumina	Eccesso Cu
Preparato N. 1	88,32	2,24
" " 2	78,10	1,67
" " 3	77,79	0,41
" " 4	70,45	0,29

Al contrario, nel composto lavato, l'eccesso del rame, salvo piccole differenze, corrisponde alla percentuale del composto stesso, perchè l'acido solforico del solfato, coi lavaggi, si è completamente eliminato, nel contempo che si è eliminata la maggior parte del rame.

Questi fatti confermano l'ipotesi espressa innanzi per le combinazioni del cloruro di sodio colle albumine o materie albuminoidi, e si spiegano in modo identico. Cioè il solfato di rame si combinerebbe ai gruppi ammidici laterali nella forma semplice seguente:

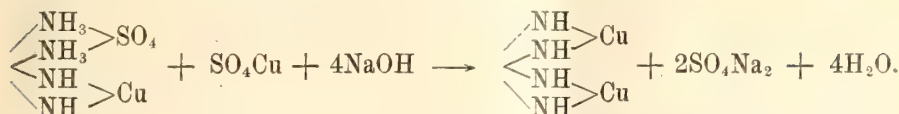
$$\left\langle \begin{array}{l} NH_2 \\ NH_2 \\ NH_2 \\ NH_2 \end{array} \right. + \begin{array}{c} SO_4 \\ Cu \end{array} \longrightarrow \left\langle \begin{array}{l} \left. \begin{array}{l} NH_3 \\ NH_3 \end{array} \right> SO_4 \\ \left. \begin{array}{l} NH \\ NH \end{array} \right> Cu \end{array} \right.$$

Nella quale il grado di dissociazione e quello di idrolizzazione del gruppo $\begin{array}{l} NH_3 \\ NH_3 \end{array}\!\!>SO_4$ devono essere diversi e superiori ambedue a quelli del gruppo $\begin{array}{l} NH \\ NH \end{array}\!\!>Cu$. Per cui, mentre l'uno tende a scindersi completamente, l'altro tende ad un limite, il quale è segnato dal grado di dissociazione del gruppo $\begin{array}{l} NH \\ NH \end{array}\!\!>Cu$ divenuto eguale od inferiore a quello del solfato di rame:

$$\left\langle \begin{array}{l} \left. \begin{array}{l} NH_3 \\ NH_3 \end{array} \right> SO_4 + 2 \begin{array}{l} H \\ H \end{array}\!\!>O \longrightarrow \\ \left. \begin{array}{l} NH \\ NH \end{array} \right> Cu + \begin{array}{l} H \\ H \end{array}\!\!>O \rightleftarrows \end{array} \right. \left\langle \begin{array}{l} NH_2 \boxed{H\text{-}OH} \\ NH_2 \boxed{H\text{-}OH} \\ NH_2 \\ NH_2 \end{array} \right. \begin{array}{l} + SO_4H_2 \\ \\ + CuO \end{array}$$

Per la qual cosa, necessariamente, da composti contenenti in origine quantità diverse di rame, si deve arrivare, per semplice lavaggio e per eliminazione conseguente di solfato di rame e di acido solforico a composti di tipo costante non contenenti più acido solforico del solfato e con una quantità identica o pressochè identica di rame, come apparisce dalle cifre di già esposte e che raccogliamo nello specchietto seguente:

	Cu °/₀ nel composto non lavato	Cu °/₀ nel composto lavato
Preparato N. 1 . . .	5,07	3,68
» » 2 . . .	8,88	2,88
» » 3 . . .	8,25	3,25
» » 4 . . .	11,16	3,31

E che questa spiegazione sia la vera lo dimostra il fatto che, trattando una soluzione di albumina con solfato di rame in leggero eccesso e poi con soluzione di soda, si ottiene un composto con una quantità percentuale di rame che è sempre di gran lunga superiore a quella contenuta in un composto qualsiasi ottenuto senza aggiunta di soda. Perchè questa, oltrechè staccare i gruppi SO_4, tende ad introdurre nella molecola altri Cu, ovvero tende

a formare altri gruppi, pochissimo od affatto dissociati:

$$\begin{matrix} \diagup\begin{matrix}NH_3\\NH_3\end{matrix}>SO_4 \\ \diagdown\begin{matrix}NH\\NH\end{matrix}>Cu \end{matrix} + SO_4Cu + 4NaOH \longrightarrow \begin{matrix} \diagup\begin{matrix}NH\\NH\end{matrix}>Cu \\ \diagdown\begin{matrix}NH\\NH\end{matrix}>Cu \end{matrix} + 2SO_4Na_2 + 4H_2O.$$

Poi lo dimostra il fatto che i composti ottenuti, precipitando con solfato di rame soluzioni di albumina più o meno concentrata, contengono quantità diverse di rame. Già di questo abbiamo dovuto brevemente parlare, a proposito del diverso eccesso di rame trovato nei quattro preparati, sottoposti all'analisi; ed abbiamo notato che il minimo eccesso coincideva colla concentrazione massima della soluzione di albumina trattata con solfato di rame. Ora confermiamo il fatto e riferiamo il risultato di alcune esperienze nelle quali si aggiungeva lo stesso volume di soluzione di rame allo stesso volume di soluzione madre concentratissima di albume d'uovo, mescolata con quantità crescenti di acqua distillata:

Numero d'ordine	Volumi messi in reazione di:			Sostanza secca in 100 cmc. di soluzione gm.	Cu in 100 del composto secco gm.
	Albumina concentrata cmc.	Soluzione di SO4Cu conc. cmc.	Acqua aggiunta		
1	35	10	0	16,17	10,46
2	35	10	25	9,44	9,07
3	35	10	50	6,66	8,84
4	35	10	75	5,15	8,00
5	35	10	125	3,54	6,79

Cioè, a mano a mano che cresce la diluizione dell'albumina, diminuisce la quantità del rame nel composto, ovvero diminuisce il numero di molecole di solfato di rame combinate all'albumina. Ciò sta in relazione col grado di dissociazione e di idrolizzazione del gruppo $\begin{matrix}NH_3\\NH_3\end{matrix}>SO_4$, e quindi colla tendenza del solfato a non passare in combinazione. Aumentando la diluizione ancora si dovrebbe arrivare al composto fisso, quale è stato ottenuto per il lavaggio del precipitato.

Nessuna maraviglia perciò se l'eccesso del rame sull'acido solforico vada aumentando colla diluizione e se qualsiasi composto, anche preparato da soluzione concentratissima di albumina, non possa contenere il rame e l'SO_4 nella proporzione esatta, quale si trova nel SO_4Cu, perchè dissociazione ed idrolizzazione devono aversi anche nel caso di concentrazioni elevate, sebbene in grado minore che in altre. Onde spiegabilissimo apparisce il fatto della variabile quantità di rame in composti dell'albumina d'uovo, ottenuti da sperimentatori diversi, in condizioni diverse. Perchè è evidente che per ottenere lo stesso composto, in ogni caso, è necessario che le soluzioni di albumina e di solfato di rame che reagiscono abbiano sempre la identica con-

centrazione e la identica temperatura. Difatti Bonamartini e Lombardi, così facendo, ottennero un composto pressochè costante, contenente, allo stato secco, 5 per cento circa di rame. Mentre noi, precipitando l'albume d'uovo quale esiste in natura, con soluzione concentrata di solfato di rame, abbiamo ottenuto un composto contenente 11,16 % di rame, e quantità inferiori con soluzioni meno concentrate di albumina.

In conseguenza di ciò, erroneo a noi sembra il giudizio di molti sperimentatori, per il quale non si devono considerare veri composti i prodotti delle reazioni tra le materie albuminoidi, ed i sali metallici, unicamente per la variabilità di composizione. Ma precisamente su questa interessantissima proprietà dei composti metallici delle albumine o degli albuminoidi è fondato tutto il meccanismo di nutrizione dei varii tessuti degli organismi animali e vegetali, e sopra tutto il trasporto delle sostanze minerali, di cui uno di noi ha diffusamente trattato in altra pubblicazione [1]. E cade, di conseguenza, l'ipotesi tanto diffusa che i sali minerali facciano, colle albumine o colle materie albuminoidi dei composti fisici di adesione, di assorbimento superficiale o, più barbaramente, di adsorptione. E si spiega perchè del sale che agisce sul colloide rimanga talvolta nella combinazione solo uno dei joni, onde la supposizione di un assorbimento superficiale elettivo di joni.

Del resto, moltissimi sono i fatti, osservati da fisiologi e da chimici, i quali conducono alla esistenza di vere combinazioni tra i sali minerali e le albumine o materie albuminoidi. E non pochi sono i fisiologi che si sono espressi in questo senso; ma la questione è rimasta sempre insoluta, per mancanza di prove dirette.

Con questo lavoro a noi sembra di aver portato un contributo non indifferente e, se non risoluto, di avere sicuramente avviato alla soluzione un problema, che ha preoccupato e preoccupa vivamente fisiologi e chimici.

Prima di metter termine a questo scritto e nell'interesse di dare maggior certezza al fatto che nel lavaggio del composto dell'albumina col solfato di rame si perde acido solforico allo stato libero ed, *in toto*, in quantità superiore al rame eliminato, abbiamo accuratamente raccolte le acque di lavaggio del preparato 4, di cui è stata dianzi riferita l'analisi, le abbiamo concentrate in presenza di carbonato sodico e nitro purissimi e abbiamo determinato il rame e l'acido solforico, come è stato detto altrove.

Abbiamo ottenuto il risultato seguente:

Cu trovato	gm.	0,3407
SO_4 »	»	0,6348
SO_4 per trasformare il rame in SO_4Cu .	»	0,5197
SO_4 in eccesso	»	0,1157

(1) Margherita Mengarini e Scala A., loco citato.

Ovvero nei lavaggi si elimina acido solforico allo stato libero, proprio come era stato previsto e dimostrato, operando altrimenti, e che nel composto lavato non vi è più acido solforico del solfato di rame.

Quindi si può con certezza affermare che dalla unione dei sali minerali colle albumine o materie albuminoidi risulta un vero composto a cui si può conservare il nome di acido, che uno di noi gli dette di già, e che questo composto ha la tendenza a trasformarsi, perdendo sale ed acido libero, in altro composto contenente la sola base del sale che ha preso parte alla reazione. Si arriva altresì ad un tipo costante; contenente cioè la stessa quantità di base, qualunque sia la quantità del sale in origine combinato colla albumina, ed a questo composto si può conservare il nome di neutro, perchè neutro reagisce e perchè più non contiene acido dissociabile ed idrolizzabile.

Chimica. — *Ricerca di nuove sostanze fototrope.* Nota II di M. PADOA e F. GRAZIANI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

Nella Nota precedente abbiamo esposto i risultati dell'esame da noi fatto degli α-naftilidrazoni, β-naftilidrazoni e p-tolilidrazoni di parecchie aldeidi, sotto il punto di vista della fototropia.

Continuando il nostro lavoro metodico abbiamo voluto completare anzitutto le nozioni relative ai fenilidrazoni. I fenilidrazoni della benzaldeide, dell'anisaldeide e del cuminolo sono stati già estesamente studiati da varî autori, e si sa che sono fototropi; dei seguenti, benchè due di essi siano in precedenza già stati preparati, non ci risulta che fosse stata ricercata la proprietà della fototropia.

1. *Fenilidrazone dell'aldeide cinnamica.*

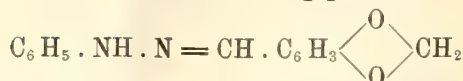
$$C_6H_5 . NH . N = CH . CH = CH . C_6H_5 .$$

Venne preparato, come indica E. Fischer [1], da fenilidrazina sciolta in acido acetico diluito e aldeide cinnamica. Dall'alcool si separa come polvere cristallina, gialla-canarino, che fonde a 171° (secondo Fischer a 168°).

È lievemente fototropo; al sole in parecchi minuti, assume una lieve colorazione cioccolata; ma così lieve, che non si è potuta determinare la temperatura alla quale si scolora per riscaldamento. Però, all'oscuro, la retrocessione è avvenuta in alcuni giorni.

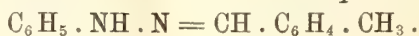
[1] Ber. d. Deut. Chem. Ges., *17*, 575.

2. *Fenilidrazone del piperonal.*

$$C_6H_5 . NH . N = CH . C_6H_3 \langle {}^{O}_{O} \rangle CH_2$$

Si ha come il precedente, e cristallizza dall'alcool in bellissimi aghi bianchi, mediocremente duri, fondenti a 106°. Rudolph [1], che l'ha precedentemente preparato, gli ha trovato come P. F. 102°-103°.

Non è fototropo. Anche Marcus [2] e Minunni e Angelico [3], che hanno studiato quest'idrazone, non parlano affatto di questa proprietà.

3. *Fenilidrazone dell'aldeide p-toluica.*

$$C_6H_5 . NH . N = CH . C_6H_4 . CH_3 .$$

Non ci risulta sia stato finora preparato: si ottiene come gli altri; dall'alcool si separa in polvere cristallina gialla. P. F. 121°.

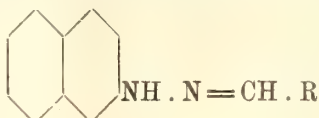
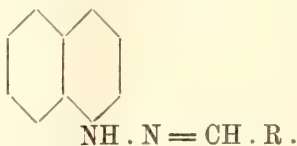
È debolmente fototropo: al sole, in pochi minuti, diventa roseo: retrocede, all'oscuro, in qualche giorno: riscaldato a 105°-110°, si scolora prontamente. Analisi:

	Calcolato	Trovato
N %	13.33	13.41

Dai risultati della precedente ricerca sui naftilidrazoni ci venne l'idea che i derivati sostituiti in posizione *orto-* rispetto all'azoto non potessero essere fototropi, mentre che le posizioni *meta-* e *para-* permetterebbero o favorirebbero la fototropia. Infatti sono fototropi i β-naftilidrazoni

$$C_{10}H_7 \, (\beta) \; NH . N = CH . R$$

e non gli α-naftilidrazoni

$$C_{10}H_7 \, (\alpha) \; NH . N = CH . R .$$

Sono poi fototropi i p-tolilidrazoni

$$CH_3 \langle \quad \rangle NH . N = CH . R' .$$

(1) Liebigs. Ann., *248*, 103.
(2) Ber. d. Deut. Chem. Ges., *24*, 3656.
(3) Gazz. Chim. Ital., *29*, II, 425.

Abbiamo voluto vedere se lo sono i *m*-tolilidrazoni: e infatti abbiamo trovato che la fototropia vi si manifesta, benchè meno frequente e meno intensa che pei *para-*; degli *o*-tolilidrazoni, conformemente alle previsioni, nessuno è fototropo.

In quello che segue, riferiamo i dati relativi a questi *m-* e *o*-tolilidrazoni. Sono stati preparati tutti dal cloridrato dell'idrazina, ottenuto diazotando la toluidina, riducendo con cloruro stannoso sciolto in acido cloridrico concentrato, spostando con soda, estraendo con etere, e riprecipitando poi il cloridrato con acido cloridrico concentrato o meglio gassoso. Il cloridrato della tolilidrazina, con le varie aldeidi ed acetato sodico, ci diede gli idrazoni.

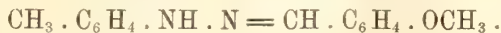
4. *m-tolilidrazone della benzaldeide.*

$CH_3 . C_6H_4 . NH . N = CH . C_6H_5$.

Non ci risulta preparato finora. Dall'alcool cristallizza in finissimi aghetti bianco-giallognoli. P. F. 100°. *È fototropo*: infatti in 3 o 4 minuti, alla luce del sole, assume una distinta colorazione rosa, che retrocede per riscaldamento a 80° circa. Non abbiamo potuto constatare in quanto tempo si scolori al buio, perchè, lasciato a sè, subisce un'alterazione, dovuta forse a processi d'ossidazione, per cui diventa sempre più rosso, ed abbassa il P. F. Analisi:

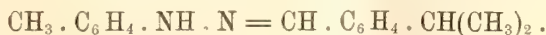
	Calcolato	Trovato
N °/₀	13.33	13.34

5. *m-tolilidrazone dell'anisaldeide.*

$CH_3 . C_6H_4 . NH . N = CH . C_6H_4 . OCH_3$.

Non sembra sia stato preparato finora. Dall'alcool si ottiene in polvere cristallina gialla, che fonde a 111°. *Non è fototropo.* Analisi:

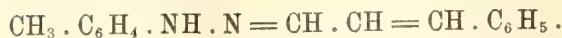
	Calcolato	Trovato
N °/₀	11.69	11.74

6. *m-tolilidrazone del cuminolo.*

$CH_3 . C_6H_4 . NH . N = CH . C_6H_4 . CH(CH_3)_2$.

Non ci risultò prima d'ora ottenuto. Cristallizza dall'alcool in aghetti splendenti, bianco-giallognoli, che fondono a 136°. All'aria si altera, colorandosi in rosso, ed abbassando il P. F. *È leggermente fototropo*: al sole, in pochi minuti, assume una colorazione rosa, ma così debole, che non se ne è potuto fare il punto di scoloramento per azione del calore. Analisi:

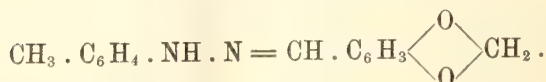
	Calcolato	Trovato
N °/₀	11.11	11.12

7. *m-tolilidrazone dell'aldeide cinnamica.*

$$CH_3 . C_6H_4 . NH . N = CH . CH = CH . C_6H_5 .$$

Dall'alcool si ottiene una polvere cristallina gialla, che fonde a 131°. *È lievemente fototropo*: al sole, in qualche minuto, assume una colorazione cioccolata, ma debolissima, sì che non se ne è potuto fare il punto di scoloramento al calore. Non c'è risultato prima d'ora preparato. Analisi:

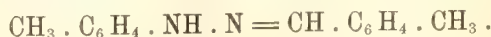
	Calcolato	Trovato
N %	11.86	11.83

8. *m-tolilidrazone del piperonale.*

$$CH_3 . C_6H_4 . NH . N = CH . C_6H_3{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{O}{O}{>}CH_2 .$$

L'abbiamo ottenuto mescolando soluzioni alcooliche fredde del cloridrato di *m*-tolilidrazina e dell'aldeide, in presenza di acetato sodico: Dall'alcool bollente cristallizza in aghetti gialli-canarino; P. F. 131°. *È fototropo*: in 3 o 4 minuti, esposto al sole, diventa rosa intenso, quasi rosso: retrocede se mantenuto al buio 3 o 4 giorni, e prontamente se riscaldato a 115°-120°. Analisi:

	Calcolato	Trovato
N %	11.03	11.11

9. *m-tolilidrazone dell'aldeide p-toluica.*

$$CH_3 . C_6H_4 . NH . N = CH . C_6H_4 . CH_3 .$$

Non è risultato finora preparato. Dall'alcool si separa come polvere cristallina, gialla-intenso: fonde a 121°. *Non è fototropo.* Analisi:

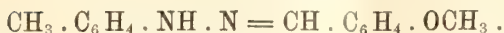
	Calcolato	Trovato
N %	12.50	12.59

10. *o-tolilidrazone della benzaldeide.*

Venne già preparato da C. Reutt e B. Pawlewski [1]; P. F. 100°-102°. Questi Autori hanno osservato che esso si colora fortemente in rosso alla luce, con abbassamento del P. F. a 80°-83°. Ma secondo noi non si tratta affatto di fototropia: giacchè abbiamo ottenuto quest'idrazone cristallizzato dall'alcool in aghetti giallognoli, fondenti a 102°, che si colorano all'aria anche se al buio, ed in ogni caso assai più lentamente di quando si tratta di fototropia: inoltre tale colorazione sembra favorita dall'umidità.

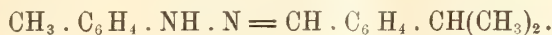
[1] Centralblatt, 1903, II, 1432.

11. *o-tolilidrazone dell'anisaldeide.*

$CH_3 . C_6H_4 . NH . N = CH . C_6H_4 . OCH_3$.

Non c'è risultato mai preparato. Dall'alcool cristallizza in scagliette bianche, lucenti; P. F. 94°. *Non è fototropo.* Alterabilissimo all'aria, rammollendosi, sino a diventare, in pochi giorni, un liquido sciropposo rosso cupo. Analisi:

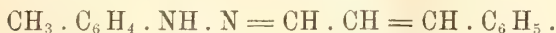
	Calcolato	Trovato
N °/₀	11.69	11.78

12. *o-tolilidrazone del cuminolo.*

$CH_3 . C_6H_4 . NH . N = CH . C_6H_4 . CH(CH_3)_2$.

Non ci risulta sia stato preparato finora. Dall'alcool si ha in scagliette color giallo-canarino, lucenti, leggerissime. Fonde a 91°. *Non è fototropo.* È alterabile all'aria, diventando rosso, ed abbassando il P. F. Analisi:

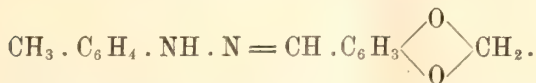
	Calcolato	Trovato
N °/₀	11.11	11.13

13. *o-tolilidrazone dell'aldeide cinnamica.*

$CH_3 . C_6H_4 . NH . N = CH . CH = CH . C_6H_5$.

Non risulta preparato finora. Dall'alcool si ottiene in scagliette gialle, lucenti, simili a colofonia: fonde a 118°. *Non è fototropo.* Analisi:

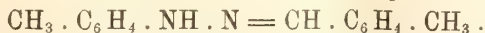
	Calcolato	Trovato
N °/₀	11.86	11.72

14. *o-tolilidrazone del piperonal.*

$$CH_3 . C_6H_4 . NH . N = CH . C_6H_3 \langle {}^{O}_{O} \rangle CH_2 .$$

Non sembra sia stato preparato finora. Cristallizza dall'alcool in squamette gialle, lucenti. P. F. 87°. *Non è fototropo.* Analisi:

	Calcolato	Trovato
N °/₀	11.03	10.90

15. *o-tolilidrazone dell'aldeide p-toluica.*

$CH_3 . C_6H_4 . NH . N = CH . C_6H_4 . CH_3$.

Non risulta prima d'ora preparato. Dall'alcool si ha in scagliette giallo-chiare, lucenti, che fondono a 109°. *Non è fototropo.* È alterabile all'aria, specialmente se umida, diventando rosso. Analisi:

	Calcolato	Trovato
N °/₀	12.50	12.62

Abbiamo intenzione di proseguire la ricerca per vedere se le regole trovate per la fototropia dei composti finora esaminati possano estendersi ad altre serie, e se possano trovarsi altre relazioni tra la fototropia e la costituzione. Vogliamo accennare ancora che sembrerebbe esistesse un certo parallelismo fra le relazioni che si osservano tra fluorescenza e costituzione chimica [1] e quelle che ora ci occupano. Così la posizione *para-* favorisce fluorescenza e fototropia; così i nitrogruppi impediscono entrambe [2]; vedremo in seguito fin dove si spinga questa analogia.

Mineralogia. — *Su un notevole cristallo di scheelite di Traversella.* Nota del dott. Aurelio Serra, presentata dal Socio G. Struever.

Botanica. — *La partenocarpia nel Diospyros virginiana L.* Nota di B. Longo, presentata dal Socio R. Pirotta.

Patologia vegetale. — *Osservazioni sopra alcune malattie dell'olivo.* Nota di L. Petri, presentata dal Socio G. Cuboni.

Zoologia. — *Sulle spermatogonie della Tryxalis.* Nota preliminare del dott. G. Brunelli, presentata dal Socio B. Grassi.

Zoologia. — *Intorno al Rhizoglyphus echinopus* (Fum. e Rob.) Moniez, *e ad un altro acaro vivente con esso sulle radici di viti.* Nota preliminare della dott. Anna Foà, presentata dal Socio B. Grassi.

Queste Note saranno pubblicate nei prossimi fascicoli.

(1) Kauffmann, *Beziehungen zwischen Fluoreszenz und Chemischer Konstitution.* Ahrens' Sammlung, Band XI.

(2) Il dott. R. Ciusa, che ebbe occasione di preparare molti nitrofenilidrazoni, ci comunica che nessuno di quelli era fototropo.

RELAZIONI DI COMMISSIONI

Il Socio GRASSI, a nome anche dei Soci STEFANI, relatore, e LUCIANI, legge una Relazione colla quale si propone l'inserzione negli Atti accademici di una Memoria del prof. LÒ MONACO intitolata: *Sulla Fisiologia di alcune delle parti più interne e meno aggressibili del cervello.*

Analoga proposta vien fatta con un altra Relazione dal Corrisp. VIOLA, relatore, a nome anche del Socio STRÜVER, sulla Memoria del dott. FERRARI avente per titolo: *Studio chimico e microscopico delle rocce granito-pegmatitiche del giacimento di Groppo Maggio nell'Appennino Parmense.*

Le conclusioni delle Commissioni esaminatrici, poste ai voti dal PRESIDENTE, sono approvate dalla Classe, salvo le consuete riserve.

PERSONALE ACCADEMICO

Il Socio LEVI-CIVITA legge la seguente Commemorazione del Socio professor VALENTINO CERRUTI:

Arduo è il ritrarre chi pur lascia di scritti e d'opere ricco retaggio, ove manchi il sussidio delle delicate sfumature, che soltanto una personale consuetudine può suggerire.

Compito siffatto mi impone oggi il noviziato accademico, dal quale fui designato a commemorare VALENTINO CERRUTI.

Riassumerò, come meglio mi è dato, quanto appresi frugando con pietosa reverenza nel suo archivio personale, rivolgendomi a chi ebbe con lui più stretti legami (1), cercando di penetrarne l'eletto pensiero attraverso le pubblicazioni scientifiche.

* * *

Valentino Cerruti, terzogenito di Agostino e di Innocenza Maria, vide la luce il 14 febbraio 1850 a Crocemosso nell'industre circondario di Biella.

Il padre, valente capotecnico, cui non pochezza di mente ma scarsità di coltura aveva precluso il passaggio a più elevate mansioni, fidente nel-

(1) Adempio a ben gradito dovere esprimendo schietta riconoscenza alla sig.a Adele Cerboni Cerruti, al sig. dott. Giovanni Battista Cerruti, moglie e fratello dell'illustre Compianto; ai sigg. prof. Alberto Tonelli, rettore dell'Università di Roma, prof. Roberto Marcolongo dell'Università di Napoli, prof. Lucio Silla, assistente di meccanica razionale all'Università di Roma, per il valido soccorso di dati, notizie e reminiscenze, onde mi furono squisitamente cortesi.

l'indole tenace della stirpe e nell'ingegno svegliato dei figliuoli, volle tutti avviarli agli studi superiori. Sacrificò sè, impose loro per dura necessità non lieta adolescenza, ma ebbe il conforto di vederli uscire con onore dall'aspro cimento.

Valentino si iscrisse all'Università di Torino nell'autunno del 1868, avendo conseguito una borsa di studio del Collegio delle Provincie. Già si era fatto notare al Liceo come allievo eccezionale, ed aveva appena riportato il premio in una gara di latino, indetta fra i licenziati del suo corso.

L'attitudine ad assimilare rapidamente e a cogliere con sicurezza il lato essenziale delle più intricate questioni, che fu poi caratteristica preziosa della sua vita pubblica, si palesò con brillante inizio nel periodo universitario, facendogli riportare il massimo dei voti in ognuna delle disparate discipline su cui poggia la preparazione degli ingegneri civili, e consentendogli in pari tempo di attendere con entusiasmo solerte a studi di matematica e di meccanica, eccedenti di gran lunga i confini dei programmi scolastici.

Di questa sua operosità scientifica die' saggi, pubblicando ancora studente alcuni articoli nel giornale di Battaglini su questioni di geometria analitica; e presentando, nel novembre 1873, come dissertazione di laurea una bella monografia sulla statica dei sistemi articolati.

Il 1873 fu davvero un anno memorabile per tale teoria. In un'altra tesi — che valse al suo autore il secondo posto nella graduatoria di quella sessione, il primo posto essendo stato assegnato al Cerruti — Alberto Castigliano stabiliva con rigore quel duttile principio del minimo lavoro, che, come il Nostro ebbe più tardi ad osservare [1], trasporta alla tecnica le idee di Green sul potenziale di elasticità, sintetizzando e lumeggiando i vecchi espedienti e suggerendone altri più semplici o più comodi per la pratica.

Fra i due condiscepoli eminenti, ispirantisi entrambi alla tradizione di Lagrange, alle idee di Menabrea e di Dorna, dovè con tutta probabilità stabilirsi reciproco influsso e fecondo ricambio di pensiero. Certo furono essi legati da verace amicizia, non offuscata, anzi ravvivata dall'emulazione scolastica e da frequenti appassionate dispute sui più svariati argomenti.

Ottenuta la laurea, i due giovani, tendenti entrambi ad armonizzare gli studi speculativi colle loro applicazioni tecniche, cercarono collocamento nelle strade ferrate dell'Alta Italia.

Il Castigliano vi fu ammesso; il Cerruti non fu ritenuto idoneo alla visita medica. Mentre, un po' scoraggiato, meditava di offrire l'opera sua ad altre amministrazioni o all'industria privata, venne a trarlo d'imbarazzo il Castigliano. Questi era stato raccomandato a Quintino Sella come un gio-

[1] Cfr. la Memoria *Sopra un teorema del sig. Menabrea*, negli Atti di questa Accademia, ser. 2, vol. II, 1875, pp. 570-581.

vane distinto, che avrebbe potuto egregiamente aiutare i suoi figli negli studi scientifici e tecnici. Tosto che seppe d'essere riuscito alle ferrovie, designò in sua vece l'amico, che fu bene accetto, ed accettò, trasferendosi pochi giorni appresso a Roma, assieme colla famiglia Sella.

In tale sua decisione concorsero: l'urgenza di provvedere alle materiali esigenze della vita; il modo pronto, largo e soddisfacente, che gliene era offerto; il fascino di Roma; e la fiducia che non gli sarebbe quivi mancata l'occasione di orientarsi secondo le sue legittime aspirazioni.

Seppe infatti, appena giunto, che il Cremona aveva da poco iniziata una *instauratio ab imis* della Scuola d'Applicazione per gli Ingegneri. Senza por tempo in mezzo, si recò da lui, tutto solo, gli presentò la sua tesi di laurea e candidamente gli espose il desiderio di venire assunto quale assistente. Il Cremona lo invitò a ritornare alcuni giorni dopo per prender nel frattempo conoscenza del lavoro stampato.

Qual fosse l'impressione riportata appare dalla nomina del Cerruti ad assistente di idraulica, seguita con eccezionale sollecitudine il 15 dicembre 1873.

Entrato nel pubblico insegnamento, ritenne il Nostro senz'altro doveroso rinunciare all'impiego privato. Quintino Sella che, pur in così breve tempo, aveva per lui concepita alta stima e viva simpatia, gli trovò bensì un successore, ma volle che continuasse a frequentare colla stessa assiduità la sua casa: e sempre l'ebbe in conto di amico carissimo. Di qua l'affetto devoto del Cerruti verso il grande statista, e l'amicizia di tutta la sua vita colla famiglia Sella.

Nell'ottobre 1874 ebbe conferma biennale d'assistente con più late attribuzioni, e venne altresì incaricato dell'insegnamento di fisica tecnologica.

Mirabile ci appare la sua versatilità e la mole di lavoro fornito in questo periodo di tempo, in cui ha funzioni amministrative come segretario della Scuola, dirige le esercitazioni degli allievi nell'idraulica e nella topografia, prepara un corso di materia da poco introdotta nei nostri ordinamenti scolastici, e, giovanilmente baldanzoso, ne tien cattedra con piena efficacia; tutto ciò mentre la miglior parte di sè dedica a studi severi d'alta analisi, e ritrova framezzo la sua vocazione decisa per la meccanica teorica, di cui forse il lavoro sui sistemi articolati ad altri, più che a lui stesso, aveva dato indizio e misura.

Il cosciente risveglio si manifestò con ricerche dinamiche sui piccoli moti dei sistemi materiali, ostacolati da resistenze di mezzo; e con uno studio approfondito sul viriale di Clausius, dal punto di vista geometrico e statico.

Resasi vacante la cattedra di meccanica razionale, il Cerruti n'ebbe tosto la supplenza per unanime designazione della Facoltà, e, poco dopo,

nell'ottobre 1877, fu nominato, in seguito a pubblico concorso, professore straordinario.

Raggiunta nobilmente la mèta, tutta rivolse la straordinaria energia alle ricerche originali; donde un triennio di intensa produzione scientifica, che ne affrettò la promozione ad ordinario (maggio 1881), e a cui possono riportarsi le sue concezioni più vigorose, se non le conclusioni più notevoli.

Mi si consenta di renderne conto.

A caratterizzare le piccole oscillazioni di un solido interamente libero son fatte intervenire con sagace iniziativa due sestuple di rette in corrispondenza univoca, che lasciano ricostruire in ogni caso l'andamento geometrico del moto: assi elicoidali permanenti esistono allora ed allora soltanto che vengono a coincidere coppie di rette corrispondenti delle due sestuple; di tali assi ve ne ha per conseguenza sei, al massimo, che possono in particolare ridursi ad assi di pura traslazione o di pura rotazione. Con quali forze ciò si raggiunga e come si assicuri la stabilità dell'equilibrio, l'autore investiga, opportunamente generalizzando i garbati spedienti di Poinsot.

Negli altri lavori, che pur vanno ascritti ai classici indirizzi della meccanica, troviamo anzitutto sotto forma geometricamente espressiva le condizioni, cui debbono soddisfare i vincoli e la sollecitazione dinamica, affinchè un sistema materiale qualsiasi possegga certa tipica combinazione integrabile, che comprende ed estende quelle delle quantità di moto e delle aree. Pel caso particolare di un punto libero, è necessario e basta che la forza appartenga ad un complesso lineare, il che consente ancora al mobile (pur che sia posto in condizioni iniziali convenienti) di descrivere una curva arbitrariamente prescelta. Con questa acuta osservazione rimangono estese allo spazio notissime proprietà del moto centrale.

Ma, anche senza alcuna ipotesi sulla natura della forza, si può utilmente mettere in relazione il moto con un qualsiasi complesso lineare ausiliario, coordinando ad ogni piano osculatore della traiettoria il suo polo rispetto al complesso, e il raggio polare, cioè la retta che congiunge il punto di contatto col polo.

Le due componenti tangenziale e radiale della forza sono suscettibili di espressioni monomie assai semplici e atte in particolare a fornire quei complementi della legge d'attrazione universale, che Halphen e Darboux avevano allora allora conseguiti.

L'analisi algebrica e la termodinamica sono pure rappresentate nelle pubblicazioni di questo triennio. Non mi soffermo per arrivare alla Memoria del 1880 *Sulle vibrazioni dei corpi elastici isotropi*, che, pur essendo imperfetta, lascia rifulgere la mente geniale dell'autore, per l'idea direttiva e per i procedimenti fecondi che vi si inaugurano.

L'idea direttiva è di trasportare il teorema di Betti e sue conseguenze dal campo statico a quello dei fenomeni variabili col tempo.

Il Cerruti riesce a procacciarsi gli integrali particolari dotati di singolarità caratteristiche nello spazio e nel tempo; e perviene alle formule risolutive. Disgraziatamente una svista di calcolo — un passaggio al limite sotto il segno, compiuto senza le debite precauzioni — gli fa omettere un termine e i suoi congeneri, inquinando tutti i risultati.

Fra questi, la formula (23) (pag. 377), stabilita quasi per incidenza, che avrebbe attribuito — due anni prima di Kirchhoff — espressione matematica al principio di Huyghens. Sarebbe bastato che, prima di far convergere a zero un certo parametro ε, fosse stata eseguita una ben ovvia integrazione rispetto al tempo! Il passaggio al limite diviene allora senz'altro legittimo, e dà luogo alla formula esatta oggimai celeberrima sotto il nome di Kirchhoff.

Lo scopo definitivo della Memoria era di arrivare ad esprimere gli elementi salienti del moto vibratorio di un solido elastico (dilatazione cubica, rotazione, spostamenti), mediante le forze di massa e i dati superficiali.

Le espressioni esatte vennero valutate più tardi, per vie diverse (1); e molto il Nostro si compiacque quando il Somigliana, avendole recentemente rintracciate con sua immaginosa ed agile calcolazione, rilevò in modo esplicito la virtuale priorità di lui (2), sottaciuta innanzi certo per riguardo di menzionare ad un tempo il suo errore. Non insanabile tuttavia, tale anzi da lasciar sostanzialmente sussistere il valore della scoperta!

Ma a render memorabile il lavoro, pur all'infuori delle assicurate se non suggellate conquiste, basta la circostanza che vi sono nettamente tracciati i canoni e i particolari accorgimenti di quel metodo, che condurrà ben presto l'autore ad affrontare con brillanti successi i più importanti problemi della statica elastica.

È questo l'indirizzo di studi che in Italia e fuori comprensivamente si designa coi nomi associati Betti-Cerruti. Vi dedicò il Nostro una serie di memorie, in cui, data forma più semplice ai risultati di Betti e ridotto il numero delle funzioni ausiliarie da assegnarsi preventivamente, se ne fa applicazione sistematica ai suoli isotropi, agli strati, alle sfere, agli involucri sferici (3).

(1) Cfr. Tedone, *Sulle vibrazioni dei corpi solidi, omogenei ed isotropi.* Memorie della R. Accademia delle Scienze di Torino, ser. II, t. XLVII, 1897, pp. 181-258; Love, *The propagation of wave-motion in an isotropic elastic solid medium.* Proceedings of the London Matematical Society, ser. II, vol. I, 1904, pp. 291-344; Somigliana, *Sopra alcune formule fondamentali della dinamica dei mezzi isotropi.* Atti della R. Accademia delle Scienze di Torino, vol. XLI, 1906 (note 1 e 2), pp. 869-885 e 1070-1080; vol. XLII, 1907 (nota 3), pp. 765-779.

(2) Cfr. loco cit., nota 2, pag. 1079.

(3) Un apprezzamento sintetico su questi lavori, in relazione al progresso e allo

A chi sol consideri il suo acume, e l'ardore perseverante con cui traeva a compimento ogni sua cosa, si affaccia la domanda: come mai le soluzioni degli accennati problemi non si incalzarono a breve distanza, ma andarono lentamente susseguendosi sì da distribuirsi in ben tredici anni?

Può non esservi stata estranea taluna difficoltà di dettaglio, che abbia lungamente resistito ai penetranti suoi sforzi, ma la ragione principale appare senz'altro manifesta dalle vicende della sua vita.

* * *

Invero in quello stesso anno 1880, che segnò forse l'apogeo della sua virtù creatrice, ebbero inizio gli incarichi governativi, che, rapidamente crescendo di numero e di importanza e intrecciandosi con nomine elettive, dovettero inevitabilmente assorbire una gran parte della sua pur grandissima attività.

Fu anzi tutto collaboratore del Cremona (dal luglio al dicembre 1880) nella riorganizzazione della Biblioteca Vittorio Emanuele. In tale ufficio si distinse per modo che, nell'aprile 1883, fu preposto come R. Commissario alla Biblioteca Alessandrina dal ministro Coppino. Questi, che era stato rettore della Università di Torino mentre vi studiava il Cerruti, e fin d'allora aveva preso a benvolerlo, gli affidò inchieste delicate che lo accrebbero nella sua stima e, nel novembre 1886, lo chiamò al Ministero colle funzioni, solitamente attribuite ad un parlamentare, di Segretario Generale.

Il provvedimento, nuovo e non più rinnovato nel dicastero della pubblica istruzione, suscitò commenti e censure al ministro, ed ebbe eco alla Camera, dove il Coppino, nella tornata del 3 dicembre, così si difese:

« Ho cercato chi, non potendo leggere io, leggesse per me; ho cercato « chi, come non è alla scienza, così non fosse straniero alle cose dell'ammi« nistrazione e fosse capace di fare, con alto scopo del dovere, pari alla cor« tesia, quello che fu fatto in altri Ministeri, senza che se ne muovesse « rimprovero ai ministri, e senza che si mettesse innanzi non una questione « ma il dubbio di una questione. Altro non ho a dire dell'uomo. Quelli che « lo conoscono, sanno ch'è chiaro e fermo il carattere come è valoroso l'in« gegno ».

Rimase il Cerruti al Ministero fino al 14 aprile 1887. Nell'anno successivo fu eletto rettore; la fiducia dei colleghi lo volle mantenuto nella carica, ininterrottamente per un quadriennio, e poi, a distanza di tempo, per un triennio ancora. Nel governo dell'Università acquistò grandi benemerenze

---

sviluppo della teoria matematica dell'elasticità, si può trovare nell'eccellente rapporto presentato al Congresso di Parma della Società italiana delle scienze dal prof. Marcolongo, che dell'Estinto fu scolaro, assistente e amico affezionato. (Cfr. *Nuovo Cimento,* ser. V, vol. XIV, 1907, pp. 371-410).

anche dal punto di vista amministrativo, iniziando equa ma energica rivendicazione di crediti trascurati o contesi.

Nel 1896 lo troviamo Presidente di una Commissione d'inchiesta al Collegio Ghisleri di Pavia; nel 1900 R. Commissario alla Scuola Veterinaria di Napoli; nel 1901 Presidente della Società degli Ingegneri e Architetti italiani.

Mandato due volte dalle Facoltà di Scienze al Consiglio Superiore della Pubblica Istruzione (per i quadrienni 1899-1902, 1905-1908), fu ciascuna volta immediatamente ascritto alla Giunta; dell'uno e dell'altra membro autorevolissimo per la sua grande esperienza di scuole e di regolamenti, per lo studio accurato delle più complesse questioni, che egli riusciva a sbrigare in modo sollecito, sobbarcandosi a lavoro intensivo con senso inusatamente rigido di dovere e sacrificio di ogni suo comodo personale.

Così egli, non alla scienza soltanto, ma ancora agli interessi palpitanti della vita nazionale molto aveva dato, quando con decreto 21 novembre 1901 fu nominato Senatore: giusto compenso ai suoi meriti e affidamento sicuro che ne sarebbero direttamente o indirettamente derivati nuovi e maggiori servigi alla pubblica cosa.

Alla previsione risposero le sapienti sue relazioni al Senato, tra cui quella sulla legge pel Politecnico di Torino (1903); la collaborazione attiva, quale egli intendeva e sapeva prestare, a Commissioni Reali di eccezionale importanza (riscatto delle ferrovie meridionali nel 1905; sistemazione del Tevere nel 1907); la presidenza della Commissione per le privative industriali (1908), cui apparteneva fin dal 1893; e ancora e sopra tutto la direzione della Scuola degli Ingegneri, cui fu chiamato il 1 luglio 1903 come successore di Luigi Cremona.

Pare che questi, morente, abbia espresso l'avviso che Valentino Cerruti sarebbe stato il naturale e degno continuatore dell'opera sua. Palese o tacito, tale fu certo il voto del Cremona, pietosamente raccolto dal Nostro che, favorendo con illuminate previdenze l'accelerato progredire della Scuola, aveva divisato innovazioni grandiose.

Ma troppo egli fidava nell'instancabile fibra. All'eccesso di lavoro, cui si sottopose per la legge sul Politecnico di Torino, si collega un primo deperimento. Una sciagurata influenza dello scorso inverno favorì il divampare di un grave processo morboso. Ben presto un cancro allo stomaco si rivelò ai medici, alla fida consorte, ai pochi famigliari con implacabile crudezza. Egli ebbe presagio, forse non coscienza della morte imminente; certo tollerò il male con imperturbata serenità, e serenamente si spense il 20 agosto p. p.: amaro conforto per chi l'assistè con vigile amore, e spesso l'aveva udito affermare che: « La morte per l'uomo giusto è il più bel giorno della vita! ».

***

Onori cospicui, tuttochè impari all'onere, ebbe — noi lo vedemmo — il Cerruti dai pubblici uffici; ebbe altresì onorificenze cavalleresche e distinzioni accademiche. Fu uno dei XL della Società italiana; corrispondente dell'Istituto Lombardo; socio straniero dell'Accademia Leopoldino-Carolina di Halle, ecc. Alla nostra Accademia appartenne fin dal 1883; divenuto nel 1890 socio nazionale, fu eletto segretario per la classe di scienze fisiche, matematiche e naturali, e coprì questa carica fino al 1906.

Presso i conoscenti e presso il pubblico guadagnò di buon'ora larga estimazione per le qualità intrinseche di intelletto e di carattere, pei solidi e tangibili risultati dell'opera sua.

D'indole molto riflessiva e riservata fu dai più giudicato timido o ruvido; a chi per studi od affetti gli stava vicino apparve però sotto diverso e più vero aspetto.

Quando parlava di scienza, diveniva tosto espansivo, e impressionava spesso l'interlocutore per la profonda e minuziosa conoscenza di dottrine anche estranee alla cerchia abituale dei suoi studi.

A spingere lo sguardo entro la soglia di casa sua ci invita un pensiero dell'eletta signora, che gli fu compagna per oltre un ventennio:

« Accade spesso — sta scritto in una lettera della signora — di rile-
« vare nell'intimità di tutte l'ore piccinerie e difetti di educazione che in
« pubblico si sanno diligentemente dissimulare. Ma egli, come aveva un
« contegno corretto dinanzi al mondo, così era sempre nella famigliare con-
« vivenza, e in questa portava in più una gaiezza, una serenità che mai non
« si smentì ».

Ecco il migliore e più espressivo elogio delle virtù domestiche dell' Estinto!

Alla coltura scientifica accoppiava egli estesa erudizione e fine gusto letterario. Dei nostri poeti maggiori prediligeva il Petrarca; e ben sovente ne recava in tasca il Canzoniere, quando, durante le vacanze, intraprendeva per svago lunghe passeggiate in campagna.

Degli autori latini fu conoscitore profondo, e non dei classici soltanto, ma anche dei Padri della Chiesa, che lesse e studiò con fervore di credente. A lui, filosofo naturale ed umanista, felicemente ricorse la nostra Accademia per inviare a Lord Kelvin, in occasione del suo giubileo, un indirizzo non indegno della tradizione lincea.

Le sue benemerenze nel campo bibliografico e storico sono in parte ben note.

Tali ad es. l'organizzazione della biblioteca della Scuola per gli ingegneri, cui egli seppe assicurare larghezza d'indirizzo e di mezzi; e l'inte-

ressamento spiegato per l'edizione nazionale galileiana, massime quando, fungendo da Segretario Generale al Ministero dell'Istruzione, mirabilmente secondava gli sforzi del Favaro, e, nel volgere di pochi giorni, otteneva formale decreto per l'esecuzione del « nobilissimo disegno a benefizio degli studi e ad onore d'Italia » ([1]).

Men noto è forse che egli in questi ultimi tempi stava curando ([2]) una edizione critica delle « Produzioni matematiche » di Giulio Fagnani (opera poderosa di oltre 1000 pagine, in cui si contengono tra altro i noti teoremi sugli archi rettificabili di ellisse e di lemniscata); raccoglieva e intendeva pubblicare il carteggio dei matematici italiani vissuti fra il 1750 e il 1820; e infine, quasi a continuazione di tali ricerche erudite, risolveva, come gli antichi solevano, con diretti artifizi e sottoponeva a revisione critica svariate questioni di massimi e minimi.

Quanta parte convenga pubblicare di ciò che l'immatura fine ha troncato potrà decidersi dopo esame accurato di tutte le sue carte.

Fin d'ora però sento d'interpretare il voto dell'Accademia chiedendo che siano ad essa affidati i manoscritti scientifici di Valentino Cerruti. Qualche sua pagina potrà così ancora fregiare i nostri Rendiconti!

ELENCO DELLE PUBBLICAZIONI SCIENTIFICHE

DI

VALENTINO CERRUTI

1. « Dimostrazione di un teorema del sig. V. N. Bitonti ». Giornale di Matematiche, vol. IX, 1871, pp. 46-48.
2. « Soluzione delle quistioni 1 e 2 proposte dal sig. Bitonti, e di due quistioni proposte nei Nouvelles Annales de Mathématiques ». Ibidem, pp. 104-107.
3. « Soluzione di alcune quistioni proposte nei Nouvelles Annales ». Ibidem, pp. 173-178.
4. « Quistioni proposte a risolvere ». Ibidem, pag. 179, e vol. X, 1872, pag. 372.
5. « Sistemi elastici articolati » (tesi di laurea), pag. 1-57. Torino: Bona, 1873.
6. « Sopra un teorema del sig. Menabrea ». Atti della R. Accademia dei Lincei, ser. 2, vol. II, 1875, pp. 570-581.
7. « Soluzione dei problemi proposti negli esami di licenza per i licei, e gli istituti tecnici del Regno ». Giornale di Matematiche, vol. XIII, 1875, pp. 337 343.
8. « Sul viriale ». Rendiconti della R. Accademia di Napoli ». Ser. I, anno XV, 1876, pp. 154-165.

([1]) Cfr. Favaro « La edizione nazionale delle opere di Galileo Galilei », Atti e Memorie della R. Accademia di Padova, nuova serie, vol. XXII, 1906, pag. 24.

([2]) Assieme a due altri egregi cultori di storia delle matematiche: i professori G. Loria e D. Gambioli.

9. « Quelques propriété du viriel ». Association française pour l'avancement des Sciences, Comptes rendus du congrès de Clermont-Ferrand (5ème session, 1876), pp. 123-124.
10. « Intorno ai movimenti non periodici di un sistema di punti materiali ». Atti della R. Accademia dei Lincei, ser. 2, vol. III, 1876, pp. 241-249.
11. « Intorno alle piccole oscillazioni di un corpo rigido interamente libero ». Memorie della R. Accademia dei Lincei, ser. 3, vol. I, 1877, pp. 345-370.
12. « Considerazioni sui calori specifici ». Transunti della R. Accademia dei Lincei, ser. 3, vol. I, 1877, pp. 136-141.
13. « De formae cuiusvis quadraticae in semetipsam transformatione ». Ibidem, vol. II, 1878, pp. 48-49 (breve relazione del Socio Cremona).
14. « Nuovo teorema generale di meccanica ». Ibidem, pp. 75-76.
15. « Sopra una trasformazione delle equazioni del moto di un punto materiale ». Ibidem, vol. III, 1879, pp. 196-197.
16. « Intorno ad una generalizzazione di alcuni teoremi di meccanica ». In « Collectanea mathematica in memoriam D. Chelini » (Milano, Hoepli, 1881), pp. 171-182.
17. « Sulle vibrazioni dei corpi elastici isotropi ». Memorie della R. Accademia dei Lincei, ser. 3, vol. VIII, 1880, pp. 361-389.
18. « Ricerche intorno all'equilibrio dei corpi elastici isotropi ». Ibidem, vol. XIII, 1882, pp. 81-123.
19. « Sulla deformazione di uno strato isotropo indefinito limitato da due piani paralleli ». Rendiconti della R. Accademia dei Lincei, ser. 4, vol. I, 1885, pp. 520-521 (sunto).
20. « Sur la déformation d'une sphère homogène isotrope ». Association française pour l'avancement des Sciences, Comptes rendus du congrès de Grénoble (14ème session, 1885); première partie, pag. 890; seconde partie, pp. 68-79.
21. « Sulle equazioni a più variabili che si possono risolvere mediante regoli scorrevoli ». Nota III alla « Teorica e pratica del regolo calcolatore » di Q. Sella (1 ediz. italiana) Torino: Paravia 1886.
22. « Sulla deformazione di una sfera omogenea isotropa ». Rendiconti della R. Accademia dei Lincei, ser. 4, vol. II, 1886 (1. sem.), pp. 461-469 e 586-592.
23. « Sulla deformazione di un corpo elastico isotropo per alcune speciali condizioni ai limiti ». Ibidem, vol. IV 1888 (1 sem.), pp. 785-792.
24. « Proposta di quesito ». Rendiconti del Circolo Matematico di Palermo, t. II, 1888, pag. 92.
25. « Sulla deformazione di un involucro sferico isotropo per dati spostamenti dei punti delle due superficie limiti ». Ibidem, vol. V (2 sem.) 1889, pp. 189-201.
26. « Sulla deformazioue di un involucro sferico isotropo per date forze agenti sulle sue superficie limiti ». Memorie della R. Accademia dei Lincei, ser. 4, vol. VII, 1890, pp. 25-44.
27. « Sulla deformazione di una sfera omogenea isotropa per dati spostamenti dei punti della superficie ». Nuovo Cimento, terza serie, t. XXXII, 1892, pp. 121-133 (traduzione dal francese; vedi n. 20 del presente elenco).
28. « Sulla deformaziono di una sfera omogenea isotropa per date forze applicate sulla superficie ». Ibidem, pp. 193-215.
29. « Sulla deformazione di un involucro sferico isotropo per dati spostamenti dei punti delle due superficie limiti ». Ibidem, t. XXXIII, 1893, pp. 5-14 e 49-56.
30. « Sulla deformazione di un involucro sferico isotropo per date forze agenti sulle due superficie limiti ». Ibidem, t. XXXIII, 1893, pp. 97-106; 145-151; 202-208; 259-268.
31. « Sulla deformazione di un corpo elastico isotropo per alcune speciali condizioni ai limiti ». Ibidem, t. XXXIV, 1893, pp. 115-124.

32. « Per una nuova edizione dei lavori scientifici di Enrico Betti ». Rendiconti del Circolo Matematico di Palermo, t. VIII, 1893, pag. 191.
33. « Elenco dei lavori scientifici di Enrico Betti ». T. VIII, 1894, pp. 161-165.
34. « Sopra una proprietà degli integrali di un problema di meccanica che sono lineari rispetto alle componenti della velocità ». Rendiconti della R. Accademia dei Lincei, ser. 5, vol. IV, 1895, pp. 283-287.
35. « Commemorazione del defunto Presidente Eugenio Beltrami ». Ibidem, vol. IX, 1901 (1 sem.), pp. 139-142.
36. « Prefazione alle opere Matematiche di Enrico Betti, pubblicate per cura della R. Accademia dei Lincei ». Tomo primo (Milano: Hoepli, 1903), pp. III-IV.
37. « Commemorazione di Ernesto Cesàro ». Rendiconti della R. Accademia dei Lincei, ser. 5, vol. XVI, 1907 (1 sem.), pp. 76-82; riprodotta in Rendiconti del Circolo Matematico di Palermo, t. XXIII, 1907, pp. 221-226.
38. « Le matematiche pure e miste nei primi dodici Congressi della Società italiana per il progresso delle Scienze ». (Discorso inaugurale della sezione I). Atti della Società per il progresso delle Scienze. Prima riunione (Parma 1907), pp. 94-107. Ristampata in Annali di Matematica, ser. III, t. XV, 1908, pp. 1-20.

PRESENTAZIONE DI LIBRI

Il Segretario Millosevich presenta le pubblicazioni giunte in dono, segnalando quelle dei Soci Dalla Vedova, Schiaparelli G., Giglioli, Ramon y Cajal, Rosenbusch. Fa inoltre speciale menzione di una relazione del comandante De Gerlache sulla crociera oceanografica compiuta dalla « Belgica » nel mare della Groenlandia nel 1905, sotto gli auspici e a spese del Duca d'Orleans; della *Corrispondenza di Carlo Linneo* con vari membri dell'Università di Upsala; di una pubblicazione fatta in occasione delle feste di Darwin e di Wallace alla Società Linneo di Londra; e infine di sette volumi del periodico *L'Universo*, pubblicati dal dott. F. S. Archenhold, e inviati dallo stesso in dono all'Accademia.

Il Corrispondente G. Castelnuovo presenta i due ultimi volumi (II e III) degli *Atti del IV Congresso internazionale dei Matematici*. Egli sperava che la pubblicazione potesse compiersi in un periodo più breve; ora confida che la mole e l'importanza dell'opera valgano a scusare il ritardo, che egli con tutta la miglior volontà non è riuscito ad evitare.

Uno dei due volumi riguarda la Matematica pura, l'altro le applicazioni e le questioni d'indole critica. Questa ultima parte riuscirà interessante anche perchè mette in luce due aspirazioni comuni ai cultori odierni della Matematica. La prima si propone di render sempre più stretti i legami fra la scienza pura e le applicazioni; si leggeranno con piacere, in proposito, gli articoli di varî eminenti cultori della scienza attuariale e della ingegneria. La seconda aspirazione riguarda l'insegnamento della matematica. È ormai universalmente sentito il desiderio di rendere accessibili ad un largo pubblico le idee e le conquiste fondamentali della matematica moderna, alleg-

gerendo il bagaglio ingombrante, che un esagerato rispetto della tradizione ha introdotto nei programmi scolastici. La Commissione internazionale per l'insegnamento matematico, che è sorta appunto in seguito ad un voto del nostro Congresso, troverà nell'ultimo volume degli *Atti* documenti preziosi relativi alle moderne tendenze della pedagogia matematica nelle principali Nazioni.

Nel loro insieme gli *Atti* dimostrano ancora una volta l'importanza del passato Congresso. Di ciò avrà ragione di compiacersi questa illustre Accademia che al Congresso volle concedere il suo alto appoggio.

CORRISPONDENZA

Nella seduta del 7 novembre u. s. il PRESIDENTE lesse all'Accademia la corrispondenza tenuta colla Societa Reale di Londra a proposito del premio internazionale « Joule ». Dalla sottoscrizione internazionale per onorare il grande fisico JOULE, fin dal 1899 fu serbato un fondo, trasmesso al Consiglio e ai Membri della S. R. col proposito di creare una *borsa di studio Joule*, di carattere internazionale, da essere destinata ad uno studioso che volesse occuparsi di ricerche di fisica possibilmente più immediatamente legate all'opera di Joule. Per il prossimo biennio la nostra Accademia ha l'onore di eleggere lo studioso ed il tema, la S. R. di Londra avendone fatta l'offerta, per mezzo del suo Segretario GUGLIELMO CROOKES, alla nostra Accademia, la Presidenza della quale accettò ringraziando. In quella seduta la Classe deliberò di incaricare il Presidente di prendere accordi coi Colleghi della Sezione di Fisica e di riferire nella seduta prossima.

Il Presidente BLASERNA informa la Classe che, interpellati i Colleghi NACCARI, PACINOTTI, RIGHI, RÒITI e VOLTERRA, essi con voto conforme, accettarono la sua proposta che il prof. dott. ALESSANDRO AMERIO fosse lo studioso da designare alla S. R. di Londra, il quale continuerebbe nel biennio 1910-11 gli studi, già da lui felicemente incoati, *sullo spettro e sulla temperatura della fotosfera solare* nei due Osservatorî « Angelo Mosso » sul colle d'Olen (m. 3000) e « Regina Margherita » sul monte Rosa (m. 4600).

L'Accademia unanimemente approva la proposta del suo Presidente appoggiata dai Membri della Commissione sopraddetta.

Il Segretario MILLOSEVICH dà conto della corrispondenza relativa al cambio degli Atti.

Ringraziano per le pubblicazioni ricevute:

L'Accademia delle scienze di Lisbona; la R. Accademia di scienze ed arti di Barcellona; la Società Reale di Vittoria; la Società geologica di Sydney; la R. Accademia delle scienze di Stockholm; il Museo Coloniale di Wellington; la Biblioteca Bodleiana di Oxford; gli Osservatorî di Cambridge Mass., e di Praga. E. M.

INDICE

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

Seduta del 5 dicembre 1909.

MEMORIE E NOTE DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

RELAZIONI DI COMMISSIONI

PERSONALE ACCADEMICO

PRESENTAZIONE DI LIBRI

CORRISPONDENZA

(*) Questa Nota verrà pubblicata in un prossimo fascicolo.

E. Mancini *Segretario d'ufficio, responsabile.*

Abbonamento postale.

Pubblicazione bimensile. *Roma 19 dicembre 1909.* N. 12.

ATTI

DELLA

REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCVI.

1909

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

Seduta del 19 dicembre 1909.

Volume XVIII.° — Fascicolo 12°
e Indice del volume.

2° SEMESTRE.

ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1909

ESTRATTO DAL REGOLAMENTO INTERNO

PER LE PUBBLICAZIONI ACCADEMICHE

I.

Coi 1892 si è iniziata la *Serie quinta* delle pubblicazioni della R. Accademia dei Lincei. Inoltre i *Rendiconti* della nuova serie formano una pubblicazione distinta per ciascuna delle due Classi. Per i *Rendiconti* della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali valgono le norme seguenti:

1. I *Rendiconti* della Classe di scienze fisiche matematiche e naturali si pubblicano regolarmente due volte al mese; essi contengono le Note ed i titoli delle Memorie presentate da Soci e estranei, nelle due sedute mensili dell'Accademia, nonchè il bollettino bibliografico.

Dodici fascicoli compongono un volume, due volumi formano un'annata.

2. Le Note presentate da Soci o Corrispondenti non possono oltrepassare le 12 pagine di stampa. Le Note di estranei presentate da Soci, che ne assumono la responsabilità, sono portate a 6 pagine.

3. L'Accademia dà per queste comunicazioni 75 estratti gratis ai Soci e Corrispondenti, e 50 agli estranei: qualora l'autore ne desideri un numero maggiore, il sovrappiù della spesa è posta a suo carico.

4. I *Rendiconti* non riproducono le discussioni verbali che si fanno nel seno dell'Accademia; tuttavia se i Soci, che vi hanno preso parte, desiderano ne sia fatta menzione, essi sono tenuti a consegnare al Segretario, seduta stante, una Nota per iscritto.

II.

1. Le Note che oltrepassino i limiti indicati al paragrafo precedente, e le Memorie propriamente dette, sono senz'altro inserite nei Volumi accademici se provengono da Soci o da Corrispondenti. Per le Memorie presentate da estranei, la Presidenza nomina una Commissione la quale esamina il lavoro e ne riferisce in una prossima tornata della Classe.

2. La relazione conclude con una delle seguenti risoluzioni. - *a*) Con una proposta di stampa della Memoria negli Atti dell'Accademia o in sunto o in esteso, senza pregiudizio dell'art. 26 dello Statuto. - *b*) Col desiderio di far conoscere taluni fatti o ragionamenti contenuti nella Memoria. - *c*) Con un ringraziamento all'autore. - *d*) Colla semplice proposta dell'invio della Memoria agli Archivi dell'Accademia.

3. Nei primi tre casi, previsti dall'art. precedente, la relazione è letta in seduta pubblica, nell'ultimo in seduta segreta.

4. A chi presenti una Memoria per esame è data ricevuta con lettera, nella quale si avverte che i manoscritti non vengono restituiti agli autori, fuorchè nel caso contemplato dall'art. 26 dello Statuto.

5. L'Accademia dà gratis 75 estratti agli autori di Memorie, se Soci o Corrispondenti, 50 se estranei. La spesa di un numero di copie in più che fosse richiesto, è messa a carico degli autori.

RENDICONTI

DELLE SEDUTE

DELLA REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

Seduta del 19 dicembre 1909.

F. D' Ovidio Vicepresidente.

MEMORIE E NOTE DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

Meccanica. — *Equazioni integro-differenziali della elasticità nel caso della isotropia.* Nota del Socio Vito Volterra.

1. Nel caso della isotropia è facile vedere la forma che assumono le equazioni della ereditarietà per i corpi elastici. Riferendosi alle equazioni (III) della mia Nota: *Equazioni integro-differenziali della teoria dell'elasticità* [1] si avrà che le equazioni stesse non debbono alterarsi cambiando verso a ciascuno degli assi coordinati. Osservando i cambiamenti di segno che in tal modo vengono ad assumere le t_{rs} e le γ_{rs}, si vede subito quali sono i termini che debbono eliminarsi nei secondi membri delle (III). Ma queste equazioni non debbono alterarsi scambiando gli assi fra loro, quindi dovremo avere

$$
(1) \qquad \begin{aligned}
t_{rr} &= \mathrm{L}\theta(t) + 2\mathrm{K}\gamma_{rr}(t) + \int_{t_0}^{t} (\varphi(t,\tau)\,\theta(\tau) + 2\psi(t,\tau)\,\gamma_{rr}(\tau))\,d\tau \\
t_{rs} &= h\gamma_{rs}(t) + \int_{t_0}^{t} \chi(t,\tau)\,\gamma_{rs}(\tau)\,d\tau\,, \quad r \gtrless s \\
\theta &= \gamma_{11} + \gamma_{22} + \gamma_{33}\,.
\end{aligned}
$$

Dando ora agli assi una orientazione arbitraria, le equazioni debbono pure rimanere inalterate, e di qui si conclude che $\mathrm{K} = h$, $\psi = \chi$, e perciò

$$
(2) \qquad t_{rs} = \mathrm{K}\gamma_{rs}(t) + \int_{t_0}^{t} \psi(t,\tau)\,\gamma_{rs}(\tau)\,d\tau\,, \quad r \gtrless s \text{ [2]}.
$$

[1] Rend. della R. Acc. dei Lincei, seduta del 7 novembre 1909.

[2] Cfr. Boltzmann, *Zur theorie der elastischen Nachwirkung*. Pogg. Ann. Erg. Bd. 7, S. 624, 1876.

Nel caso delle omogeneità (che noi appunto considereremo) L e K saranno costanti e φ e ψ indipendenti da x, y, z. Ammetteremo L e K dello stesso segno.

Le equazioni integro-differenziali nelle componenti degli spostamenti u, v, w resulteranno quindi

$$
(3)\quad \begin{cases}
K\Delta^2 u(t) + (L+K)\dfrac{\partial\theta(t)}{\partial x} + \\
\qquad + \displaystyle\int_{t_0}^{t}\left[\psi(t,\tau)\,\Delta^2 u(\tau) + (\varphi(t,\tau)+\psi(t,\tau))\frac{\partial\theta(\tau)}{\partial x}\right]d\tau = \varrho X(t) \\
K\Delta^2 v(t) + (L+K)\dfrac{\partial\theta(t)}{\partial y} + \\
\qquad + \displaystyle\int_{t_0}^{t}\left[\psi(t,\tau)\,\Delta^2 v(\tau) + (\varphi(t,\tau)+\psi(t,\tau))\frac{\partial\theta(\tau)}{\partial y}\right]d\tau = \varrho Y(t) \\
K\Delta^2 w(t) + (L+K)\dfrac{\partial\theta(t)}{\partial z} + \\
\qquad + \displaystyle\int_{t_0}^{t}\left[\psi(t,\tau)\,\Delta^2 w(\tau) + (\varphi(t,\tau)+\psi(t,\tau))\frac{\partial\theta(\tau)}{\partial z}\right]d\tau = \varrho Z(t) .
\end{cases}
$$

2. Dalle equazioni precedenti segue facilmente

$$
(4)\quad (L+2K)\,\Delta^2\theta(t) + \int_{t_0}^{t}(\varphi(t,\tau)+2\psi(t,\tau))\,\Delta^2\theta(\tau)\,d\tau = \frac{\partial(\varrho X)}{\partial x} + \frac{\partial(\varrho Y)}{\partial y} + \frac{\partial(\varrho Z)}{\partial z},
$$

$$
(5)\quad \begin{cases}
K\Delta^2\varpi_1(t) + \displaystyle\int_{t_0}^{t}\psi(t,\tau)\,\Delta^2\varpi_1(\tau)\,d\tau = \frac{\partial(\varrho Z)}{\partial y} - \frac{\partial(\varrho Y)}{\partial z} \\
K\Delta^2\varpi_2(t) + \displaystyle\int_{t_0}^{t}\psi(t,\tau)\,\Delta^2\varpi_2(\tau)\,d\tau = \frac{\partial(\varrho X)}{\partial z} - \frac{\partial(\varrho Z)}{\partial x} \\
K\Delta^2\varpi_3(t) + \displaystyle\int_{t_0}^{t}\psi(t,\tau)\,\Delta^2\varpi_3(\tau)\,d\tau = \frac{\partial(\varrho Y)}{\partial x} - \frac{\partial(\varrho X)}{\partial y}
\end{cases}
$$

ove

$$
\varpi_1 = \frac{\partial w}{\partial y} - \frac{\partial v}{\partial z} \quad , \quad \varpi_2 = \frac{\partial u}{\partial z} - \frac{\partial w}{\partial x} \quad , \quad \varpi_3 = \frac{\partial v}{\partial x} - \frac{\partial u}{\partial y} .
$$

Quindi, mediante la risoluzione di equazioni integrali, potremo calcolare $\Delta^2\theta(t)$, $\Delta^2\varpi_1(t)$, $\Delta^2\varpi_2(t)$, $\Delta^2\varpi_3(t)$.

3. Per esprimere con semplicità la risoluzione di queste equazioni integrali e di altre analoghe, che avremo occasione di considerare in seguito, rappresentiamo l'operazione con cui si passa dalla f alla φ

$$
(6)\qquad K f(t) + \int_{t_0}^{t}\psi(t,\tau)\,f(\tau)\,d\tau = \varphi(t)
$$

mediante

$$
(\mathrm{I})\qquad \varphi = A_1 f
$$

e inversamente scriviamo

$$f = A_1^{-1} \varphi . \tag{I'}$$

Quest' ultima operazione consiste nella risoluzione della equazione integrale precedente, la quale si fa colle regole note che ho dato nei miei lavori sulla risoluzione delle equazioni integrali.

Analogamente l'operazione corrispondente a

$$(L + 2K) f(t) + \int_{t_0}^{t} [\varphi(t, \tau) + 2\psi(t, \tau)] f(\tau)\, d\tau = \varphi(t) \tag{7}$$

denotiamola con A_2, cioè scriviamo

$$\varphi = A_2 f \quad , \quad f = A_2^{-1} \varphi . \tag{II}$$

4. Le (4) e (5) allora si scriveranno

$$A_2 \Delta^2 \theta = \frac{\partial(\varrho X)}{\partial x} + \frac{\partial(\varrho Y)}{\partial y} + \frac{\partial(\varrho Z)}{\partial z} \tag{4'}$$

$$\left\{\begin{aligned} A_1 \Delta^2 \varpi_1 &= \frac{\partial(\varrho Z)}{\partial y} - \frac{\partial(\varrho Y)}{\partial z} \\ A_1 \Delta^2 \varpi_2 &= \frac{\partial(\varrho X)}{\partial z} - \frac{\partial(\varrho Z)}{\partial x} \\ A_1 \Delta^2 \varpi_3 &= \frac{\partial(\varrho Y)}{\partial x} - \frac{\partial(\varrho X)}{\partial y} \end{aligned}\right. \tag{5'}$$

e quindi

$$\Delta^2 \theta = A_2^{-1} \left(\frac{\partial(\varrho X)}{\partial x} + \frac{\partial(\varrho Y)}{\partial y} + \frac{\partial(\varrho Z)}{\partial z} \right) \tag{4''}$$

$$\left\{\begin{aligned} \Delta^2 \varpi_1 &= A_1^{-1} \left(\frac{\partial(\varrho Z)}{\partial y} - \frac{\partial(\varrho Y)}{\partial z} \right) \\ \Delta^2 \varpi_2 &= A_1^{-1} \left(\frac{\partial(\varrho X)}{\partial z} - \frac{\partial(\varrho Z)}{\partial x} \right) \\ \Delta^2 \varpi_3 &= A_1^{-1} \left(\frac{\partial(\varrho Y)}{\partial x} - \frac{\partial(\varrho X)}{\partial y} \right) . \end{aligned}\right. \tag{5''}$$

Dalle (3) segue

$$K \Delta^4 u(t) + \int_{t_0}^{t} \psi(t, \tau)\, \Delta^4 u(\tau)\, d\tau = \Delta^2(\varrho X) -$$
$$- (L + K) \frac{\partial \Delta^2 \theta(t)}{\partial x} - \int_{t_0}^{t} (\varphi(t, \tau) + \psi(t, \tau)) \frac{\partial \Delta^2 \theta(\tau)}{\partial x}\, d\tau$$

ossia

$$A_1 \Delta^4 u = \Delta^2(\varrho X) - \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial(\varrho X)}{\partial x} + \frac{\partial(\varrho Y)}{\partial y} + \frac{\partial(\varrho Z)}{\partial z} \right) + A_1 \frac{\partial \Delta^2 \theta}{\partial x}$$

e come questa se ne hanno altre due analoghe. Da esse, tenendo conto della (4″), segue

$$(8)\quad\begin{cases}\Delta^4 u = A_1^{-1}\Delta^2(\varrho X) + (A_2^{-1} - A_1^{-1})\dfrac{\partial}{\partial x}\left(\dfrac{\partial(\varrho X)}{\partial x} + \dfrac{\partial(\varrho Y)}{\partial y} + \dfrac{\partial(\varrho Z)}{\partial z}\right)\\[2ex] \Delta^4 v = A_1^{-1}\Delta^2(\varrho Y) + (A_2^{-1} - A_1^{-1})\dfrac{\partial}{\partial y}\left(\dfrac{\partial(\varrho X)}{\partial x} + \dfrac{\partial(\varrho Y)}{\partial y} + \dfrac{\partial(\varrho Z)}{\partial z}\right)\\[2ex] \Delta^4 w = A_1^{-1}\Delta^2(\varrho Z) + (A_2^{-1} - A_1^{-1})\dfrac{\partial}{\partial z}\left(\dfrac{\partial(\varrho X)}{\partial x} + \dfrac{\partial(\varrho Y)}{\partial y} + \dfrac{\partial(\varrho Z)}{\partial z}\right).\end{cases}$$

È dunque possibile trasformare le equazioni integro-differenziali (3) nelle equazioni differenziali precedenti in cui i secondi membri sono funzioni note.

Nel caso in cui manchino le forze di massa, le (4″), (5″), (8) si riducono a

$$\Delta^2\theta = \Delta^2\varpi_1 = \Delta^2\varpi_2 = \Delta^2\varpi_3 = \Delta^4 u = \Delta^4 v = \Delta^4 w = 0\,.$$

Sotto un certo aspetto quindi la forma integro-differenziale delle equazioni dell'elasticità nel caso ereditario non è che apparente, quando si tratta di corpi isotropi. Le condizioni che legano fra loro le u, v, w conservano però sempre la forma integro-differenziale e così pure le condizioni al contorno, quando si suppongono date le tensioni.

5. Le relazioni corrispondenti alle (1) e (2) per le equazioni *aggiunte* saranno

$$(1')\qquad t'_{rr} = L\theta'(t) + 2K\gamma'_{rr}(t) + \int_t^T (\varphi(\tau, t)\,\theta'(\tau) + 2\psi(\tau, t)\,\gamma'_{rr}(\tau))\,d\tau$$

$$(2')\qquad t'_{rs} = K\gamma_{rs}(t) + \int_t^T \psi(\tau, t)\,\gamma'_{rs}(\tau)\,d\tau\,, \quad r \gtrless s$$

e le *equazioni aggiunte* resulteranno, posto $\theta' = \gamma'_{11} + \gamma'_{22} + \gamma'_{33}$,

$$(3')\quad\begin{cases}K\Delta^2 u'(t) + (L+K)\dfrac{\partial\theta'(t)}{\partial x} + \\ \qquad + \displaystyle\int_t^T\left(\psi(\tau, t)\,\Delta^2 u'(\tau) + (\varphi(\tau, t) + \psi(\tau, t))\frac{\partial\theta'(\tau)}{\partial x}\right)d\tau = \varrho X'\\[2ex] K\Delta^2 v'(t) + (L+K)\dfrac{\partial\theta'(t)}{\partial y} + \\ \qquad + \displaystyle\int_t^T\left(\psi(\tau, t)\,\Delta^2 v'(\tau) + (\varphi(\tau, t) + \psi(\tau, t))\frac{\partial\theta'(\tau)}{\partial y}\right)d\tau = \varrho Y'\\[2ex] K\Delta^2 w'(t) + (L+K)\dfrac{\partial\theta'(t)}{\partial z} + \\ \qquad + \displaystyle\int_t^T\left(\psi(\tau, t)\,\Delta^2 w'(t) + (\varphi(\tau, t) + \psi(\tau, t))\frac{\partial\theta'(\tau)}{\partial z}\right)d\tau = \varrho Z'\,.\end{cases}$$

Se si suppongono nulle X', Y', Z', resulterà evidentemente, anche per le equazioni aggiunte,

$$\Delta^2\theta' = \Delta^2\varpi'_1 = \Delta^2\varpi'_2 = \Delta^2\varpi'_3 = \Delta^4 u' = \Delta^4 v' = \Delta^4 w' = 0$$

in cui

$$\varpi'_1 = \frac{\partial w'}{\partial y} - \frac{\partial v'}{\partial z} \quad , \quad \varpi'_2 = \frac{\partial u'}{\partial z} - \frac{\partial w'}{\partial x} \quad , \quad \varpi'_3 = \frac{\partial v'}{\partial x} - \frac{\partial u'}{\partial y} .$$

6. Sempre supponendo $X' = Y' = Z' = 0$, avremo immediatamente delle soluzioni particolari delle (3')

1°) Se F è armonica, avremo la soluzione

$$(9) \qquad u' = \frac{\partial F}{\partial x} \quad , \quad v' = \frac{\partial F}{\partial y} \quad , \quad w' = \frac{\partial F}{\partial z} ;$$

2°) Se F_1, F_2, F_3 sono armoniche potrà ottenersi la soluzione

$$(10) \qquad u' = \frac{\partial F_2}{\partial z} - \frac{\partial F_3}{\partial y} \quad , \quad v' = \frac{\partial F_3}{\partial x} - \frac{\partial F_1}{\partial z} \quad , \quad w' = \frac{\partial F_1}{\partial y} - \frac{\partial F_2}{\partial x} ;$$

3°) Se Φ_1, Φ_2, Φ_3 sono biarmoniche e le tre derivate parziali di

$$\Delta^2\left(\frac{\partial \Phi_1}{\partial x} + \frac{\partial \Phi_2}{\partial y} + \frac{\partial \Phi_3}{\partial z}\right)$$

rispetto ad x, y, z sono indipendenti da t, vi sarà la soluzione

$$(11) \qquad \begin{cases} u = \alpha(T, t)\,\Delta^2\Phi_1 + \beta(T, t)\dfrac{\partial}{\partial x}\left(\dfrac{\partial \Phi_1}{\partial x} + \dfrac{\partial \Phi_2}{\partial y} + \dfrac{\partial \Phi_3}{\partial z}\right) \\ v = \alpha(T, t)\,\Delta^2\Phi_2 + \beta(T, t)\dfrac{\partial}{\partial y}\left(\dfrac{\partial \Phi_1}{\partial x} + \dfrac{\partial \Phi_2}{\partial y} + \dfrac{\partial \Phi_3}{\partial z}\right) \\ w = \alpha(T, t)\,\Delta^2\Phi_3 + \beta(T, t)\dfrac{\partial}{\partial z}\left(\dfrac{\partial \Phi_1}{\partial x} + \dfrac{\partial \Phi_2}{\partial y} + \dfrac{\partial \Phi_3}{\partial z}\right), \end{cases}$$

quando si prendano α e β tali che sia soddisfatta la condizione integrale

$$(12) \qquad (L + 2K)\,\beta(T, t) + \int_t^T [\varphi(\tau, t) + 2\psi(\tau, t)]\,\beta(T, \tau)\, d\tau +$$

$$+ (L + K)\,\alpha(T, t) + \int_t^T [\varphi(\tau, t) + \psi(\tau, t)]\,\alpha(T, t)\, d\tau = 0.$$

7. Prendiamo ora $F = \frac{1}{r}$, in cui r denota la distanza di un polo O, di coordinate ξ, η, ζ, dal punto generico x, y, z e consideriamo le (9) come soluzioni delle equazioni aggiunte con i secondi membri nulli. Le γ'_{rs} sa-

ranno indipendenti da t, e sarà $\theta' = 0$, quindi avremo

$$u' = \frac{\partial \frac{1}{r}}{\partial x}, \quad v' = \frac{\partial \frac{1}{r}}{\partial y}, \quad w' = \frac{\partial \frac{1}{r}}{\partial z}$$

$$t'_{11} = 2M(T, t)\frac{\partial^2 \frac{1}{r}}{\partial x^2}, \quad t'_{22} = 2M(T, t)\frac{\partial^2 \frac{1}{r}}{\partial y^2}, \quad t'_{33} = 2M(T, t)\frac{\partial^2 \frac{1}{r}}{\partial z^2}$$

$$t'_{23} = 2M(T, t)\frac{\partial^2 \frac{1}{r}}{\partial y\,\partial z}, \quad t'_{31} = 2M(T, t)\frac{\partial^2 \frac{1}{r}}{\partial z\,\partial x}, \quad t'_{12} = 2M(T, t)\frac{\partial^2 \frac{1}{r}}{\partial x\,\partial y}$$

$$X'_\sigma = 2M(T, t)\frac{d}{dn}\frac{\partial \frac{1}{r}}{\partial x}, \quad Y'_\sigma = 2M(T, t)\frac{d}{dn}\frac{\partial \frac{1}{r}}{\partial y}, \quad Z'_\sigma = 2M(T, t)\frac{d}{dn}\frac{\partial \frac{1}{r}}{\partial z},$$

in cui si è posto

$$M(T, t) = K + \int_t^T \psi(\tau, t)\, d\tau.$$

Queste formule differiscono da quelle che si hanno impiegando la prima soluzione ausiliaria del Betti, in quanto che alla costante K è sostituita M che è funzione di T e t.

Applicando la formula (1) della Nota precedente ed escludendo il polo O, interno ad S, mediante una sfera avente il centro O, facendo infine tendere indefinitamente a zero il raggio della sfera, si trova al limite

$$\int_{t_0}^T \left\{ \int_\sigma \Sigma X_\sigma(t)\, u' d\sigma + \int_S \Sigma \varrho X(t)\, u' dS - \int_\sigma \Sigma X'_\sigma\, u(t)\, d\sigma \right\} dt$$
$$= \int_{t_0}^T \left\{ \frac{16}{3}\pi M(T, t)\, \theta(\xi, \eta, \zeta, t) + \right.$$
$$\left. + \frac{4}{3}\pi \left(t_{11}(\xi, \eta, \zeta, t) + t_{22}(\xi, \eta, \zeta, t) + t_{33}(\xi, \eta, \zeta, t)\right) \right\} dt.$$

Derivando ambo i membri rispetto a T, con facili trasformazioni di integrali, si ha

$$(13) \qquad \int_\sigma \Sigma X_\sigma \frac{\partial \frac{1}{r}}{\partial x} d\sigma + \int_S \Sigma \varrho X \frac{\partial \frac{1}{r}}{\partial x} dS - \int_\sigma \Sigma A_1 u \,.\, \frac{d}{dn}\frac{\partial \frac{1}{r}}{\partial x} d\sigma = 4\pi\, A_2\, \theta$$

o anche

$$(13') \qquad \int_\sigma \Sigma A_2^{-1} X_\sigma \,.\, \frac{\partial \frac{1}{r}}{\partial x} d\sigma + \int_S \Sigma A_2^{-1}(\varrho X) \,.\, \frac{\partial \frac{1}{r}}{\partial x} dS -$$
$$- \int_\sigma \Sigma A_2^{-1} A_1 u \,.\, \frac{d}{dn}\frac{\partial \frac{1}{r}}{\partial x} d\sigma = 4\pi\theta.$$

8. Se nelle (10) prendiamo $F_1 = \frac{1}{r}$, $F_2 = 0$, $F_3 = 0$, con procedimento del tutto analogo, si giunge alla formula

$$(14)\quad \int_\sigma \left(Z_\sigma \frac{\partial \frac{1}{r}}{\partial y} - Y_\sigma \frac{\partial \frac{1}{r}}{\partial z} \right) d\sigma + \int_S \left(\varrho Z \frac{\partial \frac{1}{r}}{\partial y} - \varrho Y \frac{\partial \frac{1}{r}}{\partial z} \right) dS -$$

$$- \int_\sigma \left\{ \left(\frac{\partial^2 \frac{1}{r}}{\partial y\, \partial x} \cos nz - \frac{\partial^2 \frac{1}{r}}{\partial z\, \partial x} \cos ny \right) A_1 u + \right.$$

$$+ \left(- \frac{\partial^2 \frac{1}{r}}{\partial z\, \partial x} \cos nx - 2 \frac{\partial^2 \frac{1}{r}}{\partial y\, \partial z} \cos ny + \left(\frac{\partial^2 \frac{1}{r}}{\partial y^2} - \frac{\partial^2 \frac{1}{r}}{\partial z^2} \right) \cos nz \right) A_1 v +$$

$$\left. + \left(\frac{\partial^2 \frac{1}{r}}{\partial y\, \partial x} \cos nx + \left(\frac{\partial^2 \frac{1}{r}}{\partial y^2} - \frac{\partial^2 \frac{1}{r}}{\partial z^2} \right) \cos ny + 2 \frac{\partial^2 \frac{1}{r}}{\partial y\, \partial z} \cos nz \right) A_1 w \right\} d\sigma =$$

$$= 4\pi A_1 \varpi_1(\xi, \eta, \zeta, t),$$

che si trasforma nell'altra

$$(14')\quad \int_\sigma \left(A_1^{-1} Z_\sigma \frac{\partial \frac{1}{r}}{\partial y} - A_1^{-1} Y_\sigma \frac{\partial \frac{1}{r}}{\partial z} \right) d\sigma + \int_S \left(A_1^{-1}(\varrho Z) \frac{\partial \frac{1}{r}}{\partial y} - A_1^{-1}(\varrho Y) \frac{\partial \frac{1}{r}}{\partial z} \right) dS -$$

$$- \int_\sigma \left\{ \left(\frac{\partial^2 \frac{1}{r}}{\partial y\, \partial x} \cos nz - \frac{\partial^2 \frac{1}{r}}{\partial z\, \partial x} \cos ny \right) u + \right.$$

$$+ \left(- \frac{\partial^2 \frac{1}{r}}{\partial z\, \partial x} \cos nx - 2 \frac{\partial^2 \frac{1}{r}}{\partial y\, \partial z} \cos ny + \left(\frac{\partial^2 \frac{1}{r}}{\partial y^2} - \frac{\partial^2 \frac{1}{r}}{\partial z^2} \right) \cos nz \right) v +$$

$$\left. + \left(\frac{\partial^2 \frac{1}{r}}{\partial y\, \partial x} \cos nx + \left(\frac{\partial^2 \frac{1}{r}}{\partial y^2} - \frac{\partial^2 \frac{1}{r}}{\partial z^2} \right) \cos ny + 2 \frac{\partial^2 \frac{1}{r}}{\partial y\, \partial z} \cos nz \right) w \right\} d\sigma =$$

$$= 4\pi \varpi_1(\xi, \eta, \zeta, t).$$

Come questa formula se ne hanno altre due analoghe.

9. Confrontando le varie formule che abbiamo ora trovate colle ordinarie *equazioni del Betti* [1] relative all'equilibrio elastico, troviamo che esse hanno la stessa forma di queste, soltanto le componenti degli spostamenti, delle rotazioni, delle forze e la dilatazione vanno nelle prime assoggettate alle operazioni funzionali A_1, A_2 o alle loro inverse. Bastano dunque le ordinarie formule del Betti in unione con queste operazioni funzionali

[1] E. Betti, *Teoria della elasticità*. Nuovo Cimento, 1872-73.

per trattare le equazioni integro-differenziali della elasticità nel caso della isotropia.

Chiamiamo $\mathbf{A}_1 u$, $\mathbf{A}_1 v$, $\mathbf{A}_1 w$; $\mathbf{A}_1 \varpi_1$, $\mathbf{A}_1 \varpi_2$, $\mathbf{A}_1 \varpi_3$; $\mathbf{A}_2 \theta$ respettivamente gli *pseudospostamenti*, le *pseudorotazioni* e la *pseudodilatazione*, allora la (13), la (14) e le sue analoghe potranno interpretarsi mediante il teorema: *Per passare dal caso della non ereditarietà a quello della ereditarietà, nel caso di corpi solidi elastici isotropi, basterà sostituire nelle formule del Betti, relative all'equilibrio elastico, agli spostamenti, alle rotazioni ed alla dilatazione, respettivamente gli pseudospostamenti, le pseudorotazioni e la pseudodilatazione.*

10. Prendiamo nelle formule (11), analogamente a quanto fa il Somigliana [1], nel caso non ereditario,

$$\Phi_1 = \frac{r}{2} \quad , \quad \Phi_2 = 0 \quad , \quad \Phi_3 = 0 ,$$

otterremo allora

$$u' = \alpha \frac{1}{r} + \frac{\beta}{2} \frac{\partial^2 r}{\partial x^2} \quad , \quad v' = \frac{\beta}{2} \frac{\partial^2 r}{\partial x \, \partial y} \quad , \quad w' = \frac{\beta}{2} \frac{\partial^2 r}{\partial x \, \partial z}$$

e se scegliamo $\alpha(\mathrm{T}, t)$ in modo che

$$\mathrm{K}\alpha(\mathrm{T}, t) + \int_t^{\mathrm{T}} \psi(\tau, t)\, \alpha(\mathrm{T}, \tau)\, d\tau = 1 \tag{15}$$

e poniamo

$$\mathrm{N}(\mathrm{T}, t) = \mathrm{K}\beta(\mathrm{T}, t) + \int_t^{\mathrm{T}} \psi(\tau, t)\, \beta(\mathrm{T}, \tau)\, d\tau . \tag{16}$$

avremo

$$\mathrm{X}'_\sigma = \frac{\partial \frac{1}{r}}{\partial n} + \mathrm{N}(\mathrm{T}, t) \left(\frac{\partial}{\partial n} \frac{\partial \frac{1}{r}}{\partial x} - 2 \frac{\partial \frac{1}{r}}{\partial x} \cos nx \right)$$

$$\mathrm{Y}'_\sigma = \frac{\partial \frac{1}{r}}{\partial y} \cos nx - \frac{\partial \frac{1}{r}}{\partial x} \cos ny + \mathrm{N}(\mathrm{T}, t) \left(\frac{\partial}{\partial n} \frac{\partial^2 r}{\partial x \, \partial y} - 2 \frac{\partial \frac{1}{r}}{\partial x} \cos ny \right)$$

$$\mathrm{Z}'_\sigma = \frac{\partial \frac{1}{r}}{\partial z} \cos nx - \frac{\partial \frac{1}{r}}{\partial x} \cos nz + \mathrm{N}(\mathrm{T}, t) \left(\frac{\partial}{\partial n} \frac{\partial^2 r}{\partial x \, \partial z} - 2 \frac{\partial \frac{1}{r}}{\partial x} \cos nz \right) .$$

Ciò premesso applichiamo la (1) della Nota precedente e, come di solito, escludiamo il polo O con una sfera il cui raggio si faccia tendere a zero indefinitamente. Al limite avremo:

$$\int_{t_0}^{\mathrm{T}} dt \left\{ \int_\sigma \Sigma \mathrm{X}_\sigma u' d\sigma + \int_{\mathrm{S}} \Sigma \varrho \mathrm{X} u' d\mathrm{S} - \int_\sigma \Sigma \mathrm{X}'_\sigma u \, d\sigma \right\} = - 4\pi \int_{t_0}^{\mathrm{T}} u(\xi, \eta, \zeta, t)\, dt ,$$

[1] Somigliana, *Sulle equazioni dell'elasticità*. Annali di Matematica, ser. II, t. XVI.

e derivando rispetto a T,

$$(17)\qquad -4\pi u(\xi,\eta,\zeta,T)=$$
$$=\frac{d}{dT}\int_{t_0}^{T}dt\left\{\int_\sigma \Sigma X_\sigma u' d\sigma+\int_S \Sigma\varrho X u' dS-\int_\sigma \Sigma X'_\sigma u\, d\sigma\right\}.$$

11. Riprendiamo ora l'equazione (6), moltiplichiamone ambo i membri per $\alpha(T,t)$ e integriamo fra t_0 e T. Con ben note trasformazioni, e tenendo conto della (15), si avrà

$$\int_{t_0}^{T}\alpha(T,t)\,\varphi(t)\,dt=$$
$$=\int_{t_0}^{T}K\alpha(T,t)\,f(t)\,dt+\int_{t_0}^{T}\alpha(T,t)\,dt\int_{t_0}^{t}\psi(t,\tau)\,f(\tau)\,d\tau=$$
$$=\int_{t_0}^{T}f(t)\left\{K\alpha(T,t)+\int_{t}^{T}\alpha(T,\tau)\,\psi(\tau,t)\,d\tau\right\}dt=\int_{t_0}^{T}f(t)\,dt,$$

quindi derivando e tenendo presente la (I')

$$(18)\qquad \frac{d}{dT}\int_{t_0}^{T}\alpha(T,t)\,\varphi(t)\,dt=f(T)=A_1^{-1}\varphi(T).$$

Ma dalla (12) segue, tenendo conto della (15),

$$(15')\qquad (L+2K)\,(\alpha(T,t)+\beta(T,t))+$$
$$+\int_{t}^{T}(\varphi(\tau,t)+2\psi(\tau,t))\,(\alpha(T,\tau)+\beta(T,\tau))\,d\tau=1,$$

dunque, seguendo un procedimento analogo a quello ora impiegato e servendosi della notazione (II), potremo scrivere

$$\frac{d}{dT}\int_{t_0}^{T}(\alpha(T,t)+\beta(T,t))\,\varphi(t)\,dt=A_2^{-1}\varphi(T),$$

d'onde per la (18)

$$(18')\qquad \frac{d}{dT}\int_{t_0}^{T}\beta(T,t)\,\varphi(t)\,dt=(A_2^{-1}-A_1^{-1})\,\varphi(T).$$

Dalle (16) e (6) poi segue

$$\int_{t_0}^{T}N(T,t)\,f(t)\,dt=\int_{t_0}^{T}\beta(T,t)\left\{Kf(t)+\int_{t_0}^{t}\psi(t,\tau)\,f(\tau)\,d\tau\right\}dt$$
$$=\int_{t_0}^{T}\beta(T,t)\,\varphi(t)\,dt,$$

quindi applicando la (18') e la (I)

$$(18'')\qquad \frac{d}{dT}\int_{t_0}^{T}N(T,t)\,\varphi(t)\,dt=(A_2^{-1}-A_1^{-1})\,A_1 f(t)=$$
$$=A_2^{-1}A_1 f(t)-f(t)=(A_2^{-1}A_1-1)\,f(t).$$

Riassumendo le formule (18), (18′), (18″) si ha dunque

$$
\text{(III)}\quad \left\{
\begin{aligned}
&\frac{d}{dT}\int_{t_0}^{T}\alpha(T\,,t)\,F(t)\,dt = A_1^{-1}F(T)\\
&\frac{d}{dT}\int_{t_0}^{T}\beta(T\,,t)\,F(t)\,dt = (A_2^{-1}-A_1^{-1})\,F(T)\\
&\frac{d}{dT}\int_{t_0}^{T}N(T\,,t)\,F(t)\,dt = (A_2^{-1}A_1-1)\,F(T)
\end{aligned}
\right.
$$

in cui $F(t)$ è una funzione arbitraria.

12. Possiamo ora applicare le (III) per eseguire le derivate rispetto a T che compariscono nella formula (17), e questa allora si scriverà

$$
\begin{aligned}
(17')\quad -4\pi u(\xi\,,\eta\,,\zeta\,,t) = &\int_\sigma \Big\{\frac{1}{r}A_1^{-1}X_\sigma + \frac{1}{2}\frac{\partial^2 r}{\partial x^2}(A_2^{-1}-A_1^{-1})\,X_\sigma + \\
&+\frac{1}{2}\frac{\partial^2 r}{\partial x\,\partial y}(A_2^{-1}-A_1^{-1})\,Y_\sigma + \frac{1}{2}\frac{\partial^2 r}{\partial x\,\partial z}(A_2^{-1}-A_1^{-1})\,Z_\sigma\Big\}\,d\sigma + \\
&+\int_S \Big\{\frac{1}{r}A_1^{-1}(\varrho X) + \frac{1}{2}\frac{\partial^2 r}{\partial x^2}(A_2^{-1}-A_1^{-1})(\varrho X) + \frac{1}{2}\frac{\partial^2 r}{\partial x\,\partial y}(A_2^{-1}-A_1^{-1})(\varrho Y) \\
&+\frac{1}{2}\frac{\partial^2 r}{\partial x\,\partial z}(A_2^{-1}-A_1^{-1})(\varrho Z)\Big\}\,dS - \\
&-\int_\sigma \Big\{\frac{\partial \frac{1}{r}}{\partial n}u + \left(\frac{\partial}{\partial n}\frac{\partial^2 r}{\partial x^2} - 2\frac{\partial \frac{1}{r}}{\partial x}\cos nx\right)(A_2^{-1}A_1-1)\,u + \\
&+\left(\frac{\partial \frac{1}{r}}{\partial y}\cos nx - \frac{\partial \frac{1}{r}}{\partial x}\cos ny\right)v + \left(\frac{\partial}{\partial n}\frac{\partial^2 r}{\partial x\,\partial y} - 2\frac{\partial \frac{1}{r}}{\partial x}\cos ny\right)(A_2^{-1}A_1-1)\,v + \\
&+\left(\frac{\partial \frac{1}{r}}{\partial z}\cos nx - \frac{\partial \frac{1}{r}}{\partial x}\cos ny\right)w + \\
&+\left(\frac{\partial}{\partial n}\frac{\partial^2 r}{\partial x\,\partial z} - 2\frac{\partial \frac{1}{r}}{\partial x}\cos nz\right)(A_2^{-1}A_1-1)\,w\Big\}\,d\sigma\,.
\end{aligned}
$$

Come la formula precedente ci dà u, così possono ottenersi altre due formule che esprimono analogamente v e w. Si vede dunque che il caso ereditario della elasticità può trattarsi pur lasciando completamente indeterminate le funzioni $\varphi(t\,,\tau)$, $\psi(t\,,\tau)$ ed a questo proposito può ripetersi quando avemmo occasione già di dire nel caso della elettrodinamica [1].

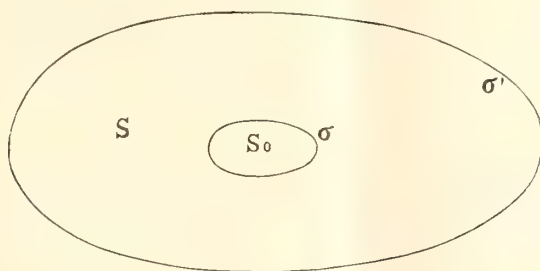
Fisica matematica. — *Sopra un'estensione della teoria dell'elasticità.* Nota del Socio CARLO SOMIGLIANA.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

[1] *Sulle equaz. della elettrodinamica.* § 3, Rend. Acc. dei Lincei, vol. XVIII.

Meccanica. — *Azione esercitata da una massa liquida in moto sopra un corpo fisso.* Nota I del Corrispondente E. ALMANSI.

1. Una massa liquida M, di densità ϱ, occupa interamente lo spazio S compreso fra la superficie σ di un solido immobile S_0, ed un'altra superficie chiusa, pure fissa, σ'.

La massa M è supposta in movimento. Su tale movimento non faremo alcuna ipotesi restrittiva: così non escluderemo l'esistenza di vortici, nè di superficie su cui la velocità sia discontinua.

Ammetteremo che sugli elementi di M non agiscano forze di massa.

Noi vogliamo esaminare l'azione esercitata dalla massa liquida sul corpo S_0. Perciò, detta p la pressione in un punto qualunque di M, prenderemo a considerare la quantità

$$A = \int_\sigma p\lambda d\sigma, \tag{1}$$

ove λ rappresenti una funzione nota, definita nei punti di σ, che soddisfi la condizione

$$\int_\sigma \lambda d\sigma = 0 \, . \tag{2}$$

Riferiti i punti dello spazio ad un sistema di assi fissi $(x\,y\,z)$, e detti $\alpha\,,\beta\,,\gamma$ i coseni direttori della normale a σ che penetra in S, facendo λ successivamente uguale a

$$-\alpha\;,\;-\beta\;,\;-\gamma,$$
$$-\gamma y+\beta z\;,\;-\alpha z+\gamma x\;,\;-\beta x+\alpha y,$$

i corrispondenti valori di A ci daranno le componenti della forza e della

coppia resultanti delle pressioni $p d\sigma$ esercitate dalla massa liquida in moto sugli elementi di σ.

Quello che noi precisamente ci proponiamo si è trovare un'espressione di A in cui, oltre a quantità indipendenti dal movimento di M, figurino solo le componenti u, v, w delle velocità delle particelle liquide; non, dunque, la pressione p, nè le derivate di u, v, w rispetto al tempo: in modo che, conoscendo *al tempo* t il movimento della massa liquida (velocità delle singole particelle) noi possiamo conoscere il valore di A *relativo a quello istante* [1].

Nel caso particolare che manchino i vortici, e che il moto sia continuo in tutto lo spazio S (un tal movimento è possibile purchè lo spazio S non sia semplicemente connesso; ed è un movimento stazionario), la funzione $p + \frac{1}{2}\varrho V^2$, ove V denota la grandezza della velocità, ha un valore costante in tutta la massa liquida; onde sarà $p = -\frac{1}{2}\varrho V^2 + \text{cost.}$, e per le formule (1) e (2):

$$A = -\frac{1}{2}\varrho \int_\sigma V^2 \lambda \, d\sigma. \tag{3}$$

In questo caso particolare il problema che ci siamo proposti è dunque risoluto. Noi vogliamo risolverlo nel caso generale.

2. A tal fine introdurremo una funzione regolare $\varphi(x, y, z)$ armonica nello spazio S $\left(\Delta\varphi = \frac{\partial^2\varphi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\varphi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2\varphi}{\partial z^2} = 0\right)$, che nei punti di σ e σ' soddisfi rispettivamente le condizioni

$$\frac{\partial\varphi}{\partial n} = \lambda \quad , \quad \frac{\partial\varphi}{\partial n} = 0, \tag{4}$$

n denotando, nei punti di σ', come in quelli di σ, la normale interna rispetto ad S: condizioni che, in virtù della formula (2), sono compatibili coll'altra che la funzione φ sia regolare ed armonica in S; e determinano φ a meno di una costante.

Dividiamo lo spazio S in un certo numero di spazî T, in ciascuno dei quali, al tempo t, le componenti di velocità siano continue; e diciamo τ la superficie che limita uno spazio T. All'insieme delle superficie τ apparterranno σ e σ'.

Consideriamo, per ognuna delle τ, l'integrale

$$L = \int_\tau p \frac{\partial\varphi}{\partial n} d\tau,$$

[1] Sul problema della resistenza che incontra, in un fluido indefinito, un solido animato da un movimento traslatorio uniforme, vedansi le interessanti ricerche del Levi-Civita e del Cisotti (Cito la Memoria più recente: Cisotti, *Sul moto di un solido in un canale.* Rendiconti del Circolo mat. di Palermo, t. XXVIII, a. 1909).

ove n denoti, in un punto qualunque della superficie τ, la normale diretta verso l'interno dello spazio T che essa limita. Sarà allora

$$A = \Sigma L,$$

la somma intendendosi estesa a tutte le superficie chiuse τ (ossia a tutti gli spazî T). E infatti, se $d\theta$ è un elemento di superficie che separa due spazî T, vi saranno due superficie τ a cui appartiene $d\theta$, e per conseguenza, in ΣL, due elementi $p \frac{\partial \varphi}{\partial n} d\tau$, nei quali $d\tau$ coincide con $d\theta$. Ora essi si elidono, giacchè dalle due parti di $d\theta$ la pressione p ha lo stesso valore, mentre $\frac{\partial \varphi}{\partial n}$ ha valori uguali e contrarî. Rimangono così due integrali, come L, estesi a σ' e σ, di cui, per le formule (4), il primo è nullo, il secondo è uguale ad A.

Si tratta di trasformare gl'integrali L. Noi potremo intanto scrivere (chiamando α, β, γ, in tutti i punti di τ, i coseni direttori di n)

$$L = \int_\tau p \left(\frac{\partial \varphi}{\partial x} \alpha + \frac{\partial \varphi}{\partial y} \beta + \frac{\partial \varphi}{\partial z} \gamma \right) d\tau,$$

ovvero, trasformando l'integrale esteso a τ in un integrale esteso allo spazio T racchiuso da τ, e tenendo presente l'equazione $\Delta \varphi = 0$

$$L = -\int_T \left(\frac{\partial p}{\partial x} \frac{\partial \varphi}{\partial x} + \frac{\partial p}{\partial y} \frac{\partial \varphi}{\partial y} + \frac{\partial p}{\partial z} \frac{\partial \varphi}{\partial z} \right) dT. \tag{5}$$

3. Ora ricordiamo le equazioni dell'idrodinamica. Posto

$$U = \tfrac{1}{2}(u^2 + v^2 + w^2) = \tfrac{1}{2} V^2,$$

$$\xi = \frac{\partial w}{\partial y} - \frac{\partial v}{\partial z}, \quad \eta = \frac{\partial u}{\partial z} - \frac{\partial w}{\partial x}, \quad \zeta = \frac{\partial v}{\partial x} - \frac{\partial u}{\partial y},$$

$$f = v\zeta - w\eta, \quad g = w\xi - u\zeta, \quad h = u\eta - v\xi,$$

sarà

$$\frac{\partial p}{\partial x} = -\varrho \left(\frac{\partial u}{\partial t} + \frac{\partial U}{\partial x} - f \right), \text{ ecc. } [1]. \tag{6}$$

[1] Ossia: $\frac{\partial p}{\partial x} = -\varrho \frac{du}{dt}$, ecc. Attribuiamo a $\frac{du}{dt}$ e $\frac{\partial u}{\partial t}$ i soliti significati, intendiamo cioè che la derivata $\frac{du}{dt}$ sia ottenuta *seguendo una particella nel suo movimento*, la $\frac{\partial u}{\partial t}$ *fissando un punto dello spazio*; onde si ha la nota formula:

$$\frac{du}{dt} = \frac{\partial u}{\partial t} + u \frac{\partial u}{\partial x} + v \frac{\partial u}{\partial y} + w \frac{\partial u}{\partial z} = \frac{\partial u}{\partial t} + \frac{\partial U}{\partial x} - f.$$

Dovrà poi essere, per l'incompressibilità del liquido,

$$\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} + \frac{\partial w}{\partial z} = 0 . \tag{7}$$

E finalmente, nei punti di σ e σ',

$$u\alpha + v\beta + w\gamma = 0 .$$

Sostituiamo nella formula (5) a $\frac{\partial p}{\partial x}, \frac{\partial p}{\partial y}, \frac{\partial p}{\partial z}$, le loro espressioni date dalle equazioni (6). Avremo

$$\mathrm{L} = \varrho(\mathrm{L}' + \mathrm{L}'' + \mathrm{L}''') , \tag{8}$$

ove

$$\mathrm{L}' = \int_{\mathrm{T}} \left(\frac{\partial u}{\partial t} \frac{\partial \varphi}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial t} \frac{\partial \varphi}{\partial y} + \frac{\partial w}{\partial t} \frac{\partial \varphi}{\partial z} \right) d\mathrm{T} ,$$

$$\mathrm{L}'' = \int_{\mathrm{T}} \left(\frac{\partial \mathrm{U}}{\partial x} \frac{\partial \varphi}{\partial x} + \frac{\partial \mathrm{U}}{\partial y} \frac{\partial \varphi}{\partial y} + \frac{\partial \mathrm{U}}{\partial z} \frac{\partial \varphi}{\partial z} \right) d\mathrm{T} ,$$

$$\mathrm{L}''' = - \int_{\mathrm{T}} \left(f \frac{\partial \varphi}{\partial x} + g \frac{\partial \varphi}{\partial y} + h \frac{\partial \varphi}{\partial x} \right) d\mathrm{T} .$$

L'integrale L''', ponendo $\mathrm{D} = f \frac{\partial \varphi}{\partial x} + g \frac{\partial \varphi}{\partial y} + h \frac{\partial \varphi}{\partial z}$, ossia

$$\mathrm{D} = \begin{vmatrix} n & v & w \\ \xi & \eta & \zeta \\ \frac{\partial \varphi}{\partial x} & \frac{\partial \varphi}{\partial y} & \frac{\partial \varphi}{\partial z} \end{vmatrix}$$

può scriversi

$$\mathrm{L}''' = - \int_{\mathrm{T}} \mathrm{D} \, d\mathrm{T} . \tag{9}$$

Quanto ad L'' avremo, integrando per parti, e tenendo ancora presente l'equazione $\Delta \varphi = 0$:

$$\mathrm{L}'' = - \int_{\tau} \mathrm{U} \frac{\partial \varphi}{\partial n} d\tau . \tag{10}$$

Rimane a trasformarsi l'integrale L'.

4. Poichè in un punto qualunque dello spazio S, la funzione φ non varia col tempo, sarà $\frac{\partial u}{\partial t} \frac{\partial \varphi}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial t} \left(u \frac{\partial \varphi}{\partial x} \right)$, ecc.; quindi

$$\mathrm{L}' = \int_{\mathrm{T}} \frac{\partial}{\partial t} \left(u \frac{\partial \varphi}{\partial x} + v \frac{\partial \varphi}{\partial y} + w \frac{\partial \varphi}{\partial z} \right) d\mathrm{T} ,$$

ovvero

$$L' = \int_T \frac{\partial Q}{\partial t}\, dT\,,$$

essendo

$$Q = u\frac{\partial \varphi}{\partial x} + v\frac{\partial \varphi}{\partial y} + w\frac{\partial \varphi}{\partial z}\,. \tag{11}$$

Ma (v. nota al § 3):

$$\frac{\partial Q}{\partial t} = \frac{dQ}{dt} - \left(u\frac{\partial Q}{\partial x} + v\frac{\partial Q}{\partial y} + w\frac{\partial Q}{\partial z}\right);$$

quindi:

$$L' = \int_T \frac{dQ}{dt}\, dT - \int_T \left(u\frac{\partial Q}{\partial x} + v\frac{\partial Q}{\partial y} + w\frac{\partial Q}{\partial z}\right) dT\,. \tag{12}$$

Noi possiamo trasformare l'ultimo termine integrando per parti e tenendo presente la condizione d'incompressibilità (7). Se poniamo

$$N = u\alpha + v\beta + w\gamma,$$

avremo:

$$L' = \int_T \frac{dQ}{dt}\, dT + \int_\tau QN\, d\tau\,. \tag{13}$$

5. Sostituiamo ora, nella formula (8), ad L', L'', L''', le loro espressioni (13), (10), (9). Posto

$$E = QN - U\frac{\partial \varphi}{\partial n}\,, \tag{14}$$

sarà

$$L = \varrho\left(\int_T \frac{dQ}{dt}\, dT + \int_\tau E\, d\tau - \int_T D\, dT\right).$$

E introducendo questo valore di L nella formula $A = \Sigma L$:

$$A = \varrho\left(R + \Sigma\int_\tau E\, d\tau - \Sigma\int_T D\, dT\right), \tag{15}$$

ove

$$R = \Sigma\int_T \frac{dQ}{dt}\, dT\,.$$

Dimostreremo che *il termine* R *è identicamente nullo*: avremo così ottenuta un'espressione di A che soddisfa alle condizioni richieste.

Perciò osserviamo che si ha:

$$\int_T \frac{dQ}{dt}\, dT = \frac{d}{dt}\int_T Q\, dT\,,$$

purchè s'intenda che negl'istanti successivi a t, T *rappresenti lo spazio* (in generale variabile) *occupato dalla massa che al tempo t occupava lo spazio rappresentato colla stessa lettera* [1]. Onde sarà

$$R = \Sigma \frac{d}{dt} \int_T Q\,dT = \frac{d}{dt} \Sigma \int_T Q\,dT = \frac{dR_0}{dt},$$

essendo

$$R_0 = \Sigma \int_T Q\,dT.$$

Sostituendo a Q la sua espressione, data dalla formula (11), ed eseguendo una trasformazione analoga a quella eseguita su l'ultimo termine dell'equazione (12), avremo

$$\int_T Q\,dT = -\int_\tau \varphi N\,d\tau,$$

quindi

$$R_0 = -\Sigma \int_\tau \varphi N\,d\tau.$$

Ora, la quantità R_0 è nulla (al tempo t, e negli istanti successivi, in cui s'intende che le τ rappresentino sempre le superficie degli spazî T). Se infatti $d\theta$ è un elemento di superficie che separa due spazî T, i due elementi $\varphi N d\tau$ in cui $d\tau$ coincide con $d\theta$ (v. § 2) si elidono, poichè dalle due parti di $d\theta$ φ ha lo stesso valore, mentre la componente normale N della velocità ha valori uguali e contrarii. Inoltre sulla superficie σ e σ' N è uguale a zero. Dunque $R_0 = 0$; ed $R = \frac{dR_0}{dt} = 0$, c. v. d.

Facendo $R = 0$, e scrivendo $\int_S D\,dS$, invece che $\Sigma \int_T D\,dT$, la formula (15) diventa

$$A = \varrho \left(\Sigma \int_\tau E\,d\tau - \int_S D\,dS \right), \tag{16}$$

nella qual formula, per ciò che riguarda il movimento della massa liquida, figurano solo quantità espresse mediante le componenti di velocità u, v, w.

6. Possiamo dare ad A un'altra forma. Diciamo ω l'insieme delle superficie su cui, al tempo t, il moto è discontinuo. Potrà darsi che le superficie ω insieme a σ e σ', non dividano lo spazio S in più spazî T [2]: noi supporremo allora di completarle con altre superficie ω_0.

[1] Noi ammettiamo che per ciascuna delle masse che occupano gli spazî T, il movimento, continuo al tempo t, si conservi sempre tale.

[2] Le ω potranno essere, per es., delle superficie aperte, che non toccano nè σ nè σ'.

L'insieme della superficie τ che limitano gli spazî T sarà costituito delle superficie ω ed ω_0 contate due volte, di σ e σ'.

Sulle superficie ω ed ω_0 fisseremo una faccia positiva; e diremo E il valore di questa quantità sulla detta faccia, E' il suo valore sulla faccia opposta. Sulle superficie σ e σ', E ha un valore unico: sopra σ si ha $N=0$, $\frac{\partial \varphi}{\partial n}=\lambda$, quindi $E=-U\lambda$; sopra σ', $N=0$, $\frac{\partial \varphi}{\partial n}=0$, quindi $E=0$. Onde sarà:

$$\Sigma \int_\tau E\, d\tau = \int_\omega (E+E')\, d\omega + \int_{\omega_0} (E+E')\, d\omega_0 - \int_\sigma U\lambda\, d\sigma ;$$

ovvero, posto $H=E+E'$:

$$\Sigma \int_\tau E\, d\tau = \int_\omega H\, d\omega + \int_{\omega_0} H\, d\omega_0 - \int_\sigma U\lambda\, d\sigma .$$

Se intendiamo che Q, U, N, $\frac{\partial \varphi}{\partial n}$ rappresentino i valori di queste quantità sulle faccie positive di ω ed ω_0, Q' ed U' i valori delle prime due sulle faccie negative, si avrà, per la formula (14),

$$H=(Q-Q')\,N-(U-U')\frac{\partial \varphi}{\partial n} ,$$

avendo N e $\frac{\partial \varphi}{\partial n}$, sulle due faccie, valori uguali e contrarî.

Ma sulle superficie ω_0, ove il moto è continuo, sarà $Q=Q'$, $U=U'$, quindi $H=0$. Per conseguenza:

$$\Sigma \int_\tau E\, d\tau = \int_\omega H\, d\omega - \int_\sigma U\lambda\, d\sigma ;$$

e sostituendo nella formula (16):

$$A=\varrho\left(-\int_\sigma U\lambda\, d\sigma + \int_\omega H\, d\omega - \int_S D\, dS\right) .$$

Noi possiamo porre:

$$A'=-\varrho\int_\sigma U\lambda\, d\sigma \quad , \quad A''=\varrho\int_\omega H\, d\omega \quad , \quad A'''=-\varrho\int_S D\, dS ,$$

ed avremo:

$$A=A'+A''+A''' .$$

L'azione A si presenta pertanto decomposta in tre parti, la prima delle quali possiamo attribuire *alla velocità delle particelle liquide che sono a*

contatto colla superficie σ *di* S_0 $(U = \frac{1}{2} V^2)$; la seconda *alle discontinuità del movimento*; la terza (che si annulla con D, quando $\xi = \eta = \zeta = 0$) *ai moti vorticosi*.

Se mancano i vortici, e il movimento è continuo in tutto lo spazio S, sarà $A = A'$: si ricade così nella formula (3).

Chimica vegetale. — *Sulla formazione dei glucosidi per mezzo delle piante*. Nota del Socio G. CIAMICIAN e di C. RAVENNA.

Dalle nostre precedenti esperienze [1] è risultato che inoculando ad alcune piante (mais, giacinti) dei glucosidi, questi vengono scissi in gran parte nell'interno della pianta in modo che si ritrovano, allo stato libero, le sostanze aromatiche che entrano nella loro costituzione. Reciprocamente, inoculando o facendo assorbire in altro modo alcune sostanze aromatiche, si ritrova poi oltre alla sostanza inalterata, un composto che per azione della emulsina si scinde liberando nuove quantità della sostanza introdotta. Abbiamo quindi supposto che le sostanze aromatiche assorbite dalle piante si combinassero in modo da dar origine a dei glucosidi. Di ciò fu data la dimostrazione rigorosa inoculando nel mais la saligenina; siamo riusciti cioè ad isolare dalle piante così trattate il glucoside formatosi, che fu riconosciuto identico alla salicina. Inoltre abbiamo osservato che una gran parte della sostanza introdotta viene distrutta per ossidazione.

Poichè era logico supporre che i fatti osservati fossero dovuti ad azione di enzimi, abbiamo pensato che tali processi dovessero compiersi non soltanto nelle piante viventi, ma ancora nelle poltiglie ottenute triturando le piante e contenenti quindi tutti i principî degli individui originarî. Fu per ciò iniziata, su queste basi, una nuova serie di esperienze, le quali vengono a confermare la nostra supposizione. Ci limitiamo, per ora, alla esposizione delle nostre osservazioni, soprattutto dal lato qualitativo, non potendoci ancòra autorizzare le esperienze eseguite, sebbene numerose, a conclusioni definitive di misura.

Le prove vennero eseguite colle seguenti sostanze: salicina, saligenina, pirocatechina, idrochinone e benzalcianidrina. Si adoperarono piante di mais. Queste venivano ridotte a poltiglia finissima; si introducevano uno o due chilogrammi della massa in un pallone e si aggiungeva la sostanza sciolta in acqua. Il tutto veniva lasciato in riposo per circa due mesi. Come antisettico si usò il toluolo.

[1] Memorie della R. Accademia delle scienze dell'Istituto di Bologna, serie 6ª, tomo V, pag. 29 (1907-08); serie 6ª, tomo VI, pag. 109 (1908-09). Questi Rendiconti, 18, 1, 419 (1909).

Salicina. — La ricerca conduce, salvo la misura, a risultati analoghi a quelli ottenuti colle piante vive. Infatti, soltanto una parte del glucoside si ritrova inalterata nella massa; un'altra parte si scinde nei componenti. Facendo un estratto acquoso della poltiglia, estraendo con etere sino ad esaurimento, il liquido ed aggiungendo a questo, dopo aver eliminato l'etere completamente, un poco di emulsina, si estrae poi una quantità di saligenina equivalente dal 3 al 12 per cento circa del glucoside adoperato.

In alcune prove si unì alla salicina un eccesso di glucosio; ma sembra che esso non influisca sulla quantità di sostanza decomposta. Tutte le esperienze si fecero poi tanto al buio che alla luce. Non sappiamo con certezza l'influenza di queste condizioni: in varî casi, però, l'idrolisi si spinse maggiormente al buio.

Come avviene nelle piante viventi, anche qui, la totalità della sostanza estratta e inferiore alla quantità corrispondente di sostanza introdotta. Una parte va probabilmente perduta per ossidazione. Si ebbero infatti, in qualche caso, indizî della presenza di acido salicilico. Le perdite sono però, nelle esperienze attuali, assai inferiori che in quelle colle piante vive aggirandosi, in generale, intorno ad un terzo della sostanza totale.

Parallelamente alle esperienze menzionate, ne abbiamo eseguite altre per studiare il contegno della poltiglia del mais in confronto coll'emulsina. All'infuori delle diminuzioni, che in questo caso non avvengono, non abbiamo, per il resto, osservate differenze che meritino speciale rilievo.

Saligenina. — Con questa sostanza si fecero esperienze analoghe a quelle esposte per la salicina. I risultati qualitativi furono uguali a quelli ottenuti colle piante vive. In tutte le prove eseguite si trovò cioè che dopo aver completamente esaurito con etere l'estratto acquoso della poltiglia. per azione dell'emulsina si mette in libertà dell'altra saligenina; il che significa che una parte di essa si combina dando origine ad un glucoside. La quantità di sostanza combinata è però assai piccola; in generale 0,3 a 0,4 per cento della sostanza adoperata. L'aggiunta di glucosio non pare avere influenza sull'intensità del processo sintetico e, nella maggior parte dei casi, neppure la luce. Soltanto in una prova alla luce la saligenina combinata raggiunse l'uno e mezzo per cento della quantità adoperata mentre la prova parallela al buio ne conteneva soltanto traccie.

Anche in queste esperienze si ha diminuzione nella totalità di saligenina estratta rispetto a quella introdotta in misura simile alle precedenti con salicilina e in qualche caso, indizio di formazione di acido salicilico.

Come per la salicilina, abbiamo eseguito prove di confronto coll'emulsina. Quantità equimolecolari di saligenina e glucosio venivano a tale scopo, sciolte in acqua e trattate col fermento. Si ebbe sempre l'indizio della formazione di un glucoside, ma in piccola quantità, cioè da un minimo di 0,25 circa ad un massimo di 0,80 per cento della sostanza introdotta. Il contegno

delle sostanze enzimatiche contenute probabilmente nel mais è quindi analogo, anche per ciò che riguarda l'azione sintetica, a quello dell'emulsiina.

Pirocatechina. — Si fecero due prove: l'una al buio, l'altra alla luce. Tanto nel primo caso che nel secondo si trovò, oltre sostanza inalterata, una piccolissima quantità dello stesso corpo che si libera per azione dell'emulsina. Anche la pirocatechina, dunque, si combina in modo simile alla saligenina per dare origine a corpi di natura glucosidica.

Tale sostanza inoltre viene in gran parte distrutta, così che si ritrova poco più di un terzo della sostanza introdotta.

Idrochinone. — Anche coll'idrochinone si fece l'esperienza al buio e alla luce. Si ottenne, in entrambi i casi, dopo esaurimento con etere e successiva aggiunta di emulsina, una piccolissima quantità di sostanza cristallina che però non potè essere identificata. È probabile trattarsi di idrochinone, il quale così si comporterebbe, colla poltiglia del mais, similmente agli altri fenoli studiati.

La quantità di idrochinone ritrovata allo stato libero, fu circa due terzi di quella adoperata.

Nitrile mandelico. — Con questa sostanza si ebbe pure indizio della formazione di un glucoside. L'estratto acquoso della poltiglia fu dapprima distillato col vapore fino che il distillato non dava più la reazione dell'acido prussico. Nel residuo si aggiunse emulsina e si distillò di nuovo. Le prime porzioni del distillato diedero, lievissima, la reazione del bleu di Prussia.

Le esperienze esposte dimostrano dunque che le sostanze attive contenute nella poltigiia di mais, oltre ad esercitare un'azione scomponente sui glucosidi, quali la salicilina, sono capaci di trasformare le sostanze aromatiche (come la saligenina, la pirocatechina e forse anche l'idrochinone ed il nitrile mandelico), in glucosidi.

Quale influenza possano avere la luce od altre condizioni sull'intensità del fenomeno, non possiamo ancora affermare con sicurezza; tali questioni saranno argomento di ulteriori ricerche.

Matematica. — *Funzioni rappresentabili con la formula integrale di Fourier.* Nota di Giuditta Graziani, presentata dal Corrispondente A. Di Legge.

In una mia Nota pubblicata nel volume XVIII, 2° semestre, serie 5ª, fasc. 6°, dei Rendiconti della R. Accademia dei Lincei, ho riportato le condizioni alle quali deve soddisfare la funzione $f(x)$ affinchè possa essere rappresentata mediante la formula integrale di Fourier. Ho anche mostrato come alcune funzioni alle quali non si potrebbe applicare nè il criterio di Weber, nè quello di Pringsheim siano pur esse rappresentabili con la formula di Fourier.

Ora voglio far notare che oltre le funzioni cui ho accennato è rappresentabile con la stessa formula suindicata il prodotto di ogni funzione $\psi(\lambda)$ monotòna per una funzione oscillante (per es. $\cos\varrho\lambda$) che sia indipendente dalla variabile d'integrazione α. Si ha cioè

$$\int_0^\infty d\alpha \int_a^\infty \psi(\lambda)\cos\varrho\lambda\cos\alpha\lambda\, d\lambda = 0,$$

e questo basta, come è noto [1] per ritenere stabilita la formula integrale di Fourier.

Il dott. Orlando ha dimostrato [2] la stessa proprietà; ma siccome egli ha seguito un procedimento diverso da quello da me tenuto, non credo del tutto inutile questo mio lavoro, che viene a confermare la verità delle relazioni già trovate dal dott. Orlando.

Consideriamo dunque la funzione

$$\text{(1)}\qquad F(\alpha) = \int_a^\infty \psi(\lambda)\cos\varrho\lambda\cos\alpha\lambda\, d\lambda\,.$$

Si dimostra facilmente [3] che essa è una funzione continua di $\alpha \gtrless \varrho$, $\alpha \gtrless -\varrho$, quando $\psi(\lambda)$ sia monotòna e tenda a zero per $\lambda = \infty$, e perciò è integrabile fra i due numeri positivi μ e ν. Vediamo il limite di

$$\int_\mu^\nu d\alpha \int_\gamma^\eta \psi(\lambda)\cos\varrho\lambda\cos\alpha\lambda\, d\lambda \qquad \text{per } \eta = \infty\,.$$

Scriviamo:

$$\int_\mu^\nu d\alpha \int_\gamma^\eta \psi(\lambda)\cos\varrho\lambda\cos\alpha\lambda\, d\lambda =$$

$$= \int_\mu^{\varrho-\varepsilon} d\alpha \int_\gamma^\eta \psi(\lambda)\cos\varrho\lambda\cos\alpha\lambda\, d\lambda + \int_{\varrho+\varepsilon'}^\nu d\alpha \int_\gamma^\eta \psi(\lambda)\cos\varrho\lambda\cos\alpha\lambda\, d\lambda$$

per escludere i punti $\alpha = \varrho$; $\alpha = -\varrho$.

Questa espressione è uguale alla seguente:

$$\frac{1}{2}\int_\mu^{\varrho-\varepsilon} d\alpha \int_\gamma^\eta \psi(\lambda)\cos(\alpha+\varrho)\lambda\, d\lambda + \frac{1}{2}\int_\mu^{\varrho-\varepsilon} d\alpha \int_\gamma^\eta \psi(\lambda)\cos(\alpha-\varrho)\lambda\, d\lambda +$$

$$+ \frac{1}{2}\int_{\varrho+\varepsilon'}^\nu d\alpha \int_\gamma^\eta \psi(\lambda)\cos(\alpha+\varrho)\lambda\, d\lambda + \frac{1}{2}\int_{\varrho+\varepsilon'}^\nu d\alpha \int_\gamma^\eta \psi(\lambda)\cos(\alpha-\varrho)\lambda\, d\lambda\,,$$

[1] Nota del dott. L. Orlando, pubblicata nel vol. XVII di questi Rendiconti (ser. 5ª, 2° sem., fasc. 8°).

[2] *Nuove osservazioni sulla formula integrale di Fourier*, Rendiconti della R. Accademia dei Lincei, vol. XVIII, serie 5ª, 2° sem. fasc. 9°.

[3] Si può usare il metodo seguito dal dott. Orlando per la funzione $\int_\alpha^\infty \psi(\lambda)\cos\alpha\lambda\, d\lambda$ nella Nota pubblicata nel vol. XVII, ser. 5ª, 2° sem., fasc. 8° di questi Rendiconti.

ma si ha per il secondo teorema della media:

$$\int_\gamma^\infty \psi(\lambda)\cos(\alpha+\varrho)\lambda\, d\lambda = \psi(\gamma)\,\frac{\sin(\alpha+\varrho)\,\xi - \sin(\alpha+\varrho)\,\gamma}{\alpha+\varrho} \leqq \frac{2\psi(\gamma)}{\alpha+\varrho}$$

e per γ abbastanza alto può rendersi $< \dfrac{\omega}{4(\varrho-\mu-\varepsilon)}$ e analogamente

$$\left|\int_\gamma^\infty \psi(\lambda)\cos(\alpha-\varrho)\lambda\, d\lambda\right| < \frac{\omega}{4(\varrho-\mu-\varepsilon)}$$

o anche

$$\left|\int_\gamma^\infty \psi(\lambda)\cos(\alpha+\varrho)\lambda\, d\lambda\right| < \frac{\omega}{4(\nu-\varrho-\varepsilon')}$$

$$\left|\int_\gamma^\infty \psi(\lambda)\cos(\alpha-\varrho)\lambda\, d\lambda\right| < \frac{\omega}{4(\nu-\varrho-\varepsilon')}\,,$$

risulta perciò:

$$\int_\mu^\nu d\alpha \int_\gamma^\eta \psi(\lambda)\cos\varrho\lambda\cos\alpha\lambda\, d\lambda < \omega$$

per η e γ abbastanza alti. Allora poichè $\int_\mu^\nu d\alpha \int_a^\infty \psi(\lambda)\cos\varrho\lambda\cos\alpha\lambda\, d\lambda$ ha un limite ben definito possiamo scrivere:

$$\int_\mu^\nu d\alpha \int_a^\infty \psi(\lambda)\cos\varrho\lambda\cos\alpha\lambda\, d\lambda = \int_a^\infty d\lambda \int_\mu^\nu \psi(\lambda)\cos\varrho\lambda\cos\alpha\lambda\, d\alpha =$$

$$= \frac{1}{2}\int_a^\infty d\lambda \int_\mu^{\varrho-\varepsilon} \psi(\lambda)\cos(\alpha+\varrho)\lambda\, d\alpha + \frac{1}{2}\int_a^\infty d\lambda \int_{\varrho+\varepsilon'}^\nu \psi(\lambda)\cos(\alpha+\varrho)\lambda\, d\alpha +$$

$$+ \frac{1}{2}\int_a^\infty d\lambda \int_\mu^{\varrho-\varepsilon} \psi(\lambda)\cos(\alpha-\varrho)\lambda\, d\alpha + \frac{1}{2}\int_a^\infty d\lambda \int_{\varrho+\varepsilon'}^\nu \psi(\lambda)\cos(\alpha-\varrho)\lambda\, d\alpha\,.$$

Da cui otteniamo:

$$\int_a^\infty d\lambda \int_\mu^{\varrho-\varepsilon} \psi(\lambda)\cos(\alpha+\varrho)\lambda\, d\alpha = \int_a^\infty \frac{\psi(\lambda)}{\lambda}\sin(2\varrho-\varepsilon)\lambda\, d\lambda - \int_a^\infty \frac{\psi(\lambda)}{\lambda}\sin(\mu+\varrho)\lambda\, d\lambda$$

$$\int_a^\infty d\lambda \int_{\varrho+\varepsilon'}^\nu \psi(\lambda)\cos(\alpha+\varrho)\lambda\, d\alpha = \int_a^\infty \frac{\psi(\lambda)}{\lambda}\sin(\nu+\varrho)\lambda\, d\lambda - \int_a^\infty \frac{\psi(\lambda)}{\lambda}\sin(2\varrho+\varepsilon')\lambda\, d\lambda$$

$$\int_a^\infty d\lambda \int_\mu^{\varrho-\varepsilon} \psi(\lambda)\cos(\alpha-\varrho)\lambda\, d\alpha = \int_a^\infty \frac{\psi(\lambda)}{\lambda}\sin\varepsilon\lambda\, d\lambda - \int_a^\infty \frac{\psi(\lambda)}{\lambda}\sin(\mu-\varrho)\lambda\, d\lambda$$

$$\int_a^\infty d\lambda \int_{\varrho+\varepsilon'}^\nu \psi(\lambda)\cos(\alpha+\varrho)\lambda\, d\alpha = \int_a^\infty \frac{\psi(\lambda)}{\lambda}\sin(\nu-\varrho)\lambda\, d\lambda - \int_a^\infty \frac{\psi(\lambda)}{\lambda}\sin\varepsilon'\lambda\, d\lambda\,.$$

Cerchiamo ora il

$$\lim_{\substack{\nu=\infty \\ \mu=0}} \int_\mu^\nu d\alpha \int_a^\infty \psi(\lambda) \cos \varrho\lambda \cos \alpha\lambda \, d\lambda$$

e perciò consideriamo gli integrali a secondo membro di ciascuna delle ultime uguaglianze.

Si ha subito

$$\int_a^\infty \frac{\psi(\lambda)}{\lambda} \sin(\nu+\varrho)\lambda \, d\lambda = \frac{\psi(a)}{a} \, \frac{\cos(\nu+\varrho)\,\xi - \cos(\nu+\varrho)\,a}{\nu+\varrho}$$

ossia

$$\left| \int_a^\infty \frac{\psi(\lambda)}{\lambda} \sin(\nu+\varrho)\lambda \, d\lambda \right| \leqq \frac{2\psi(a)}{a(\nu+\varrho)}$$

da cui

$$\lim_{\nu=\infty} \int_a^\infty \frac{\psi(\lambda)}{\lambda} \sin(\nu+\varrho)\lambda \, d\lambda = 0 .$$

Analogamente si verifica che

$$\lim_{\nu=\infty} \int_a^\infty \frac{\psi(\lambda)}{\lambda} \sin(\nu-\varrho)\lambda \, d\lambda = 0 .$$

Ma è anche

$$\lim_{\varepsilon=0} \int_0^\infty \frac{\psi(\lambda)}{\lambda} \sin \varepsilon\lambda \, d\lambda = 0 .$$

Infatti si può scrivere:

$$\int_a^\infty \frac{\psi(\lambda)}{\lambda} \sin \varepsilon\lambda \, d\lambda = \int_a^\eta \frac{\psi(\lambda)}{\lambda} \sin \varepsilon\lambda \, d\lambda + \int_\eta^\infty \frac{\psi(\lambda)}{\lambda} \sin \varepsilon\lambda \, d\lambda \tag{2}$$

e ponendo qui $\lambda' = \varepsilon\lambda$ e quindi togliendo l'accento si ha:

$$\int_{\eta\varepsilon}^\infty \frac{\psi\left(\frac{\lambda'}{\varepsilon}\right)}{\lambda'} \sin \lambda' d\lambda = \int_{\eta\varepsilon}^\infty \frac{\psi\left(\frac{\lambda}{\varepsilon}\right)}{\lambda} \sin \lambda \, d\lambda =$$

$$= \lim_{\theta=\infty} \psi(\eta) \int_{\eta\varepsilon}^\xi \frac{\sin \lambda}{\lambda} d\lambda + \lim_{\theta=\infty} \psi\left(\frac{\theta}{\varepsilon}\right) \int_\xi^\theta \frac{\sin\lambda}{\lambda} d\lambda ,$$

ove $\xi > \eta\varepsilon$. Siccome $\int_\xi^\theta \frac{\sin\lambda}{\lambda} d\lambda$ resta sempre entro limiti finiti e siccome $\psi\left(\frac{\theta}{\varepsilon}\right)$ si annulla per $\theta = \infty$ abbiamo

$$\int_{\eta\varepsilon}^\infty \frac{\psi\left(\frac{\lambda}{\varepsilon}\right)}{\lambda} \sin \lambda \, d\lambda = \lim_{\theta=\infty} \psi(\eta) \int_{\eta\varepsilon}^\xi \frac{\sin\lambda}{\lambda} d\lambda ,$$

ma prendendo η abbastanza grande per ε qualunque, si ottiene

$$\left| \int_{\eta\varepsilon}^{\infty} \frac{\psi\left(\frac{\lambda}{\varepsilon}\right)}{\lambda} \sin \lambda \, d\lambda \right| < \frac{\omega}{2} .$$

Il primo integrale a secondo membro della (2) è funzione continua di ε quindi, per ε abbastanza piccolo, si ha

$$\int_{a}^{\eta} \frac{\psi(\lambda)}{\lambda} \sin \varepsilon\lambda \, d\lambda < \frac{\omega}{2} ,$$

ma allora $\int_{a}^{\infty} \frac{\psi(\lambda)}{\lambda} \sin \varepsilon\lambda \, d\lambda$ è arbitrariamente vicino a zero (più di ω) per $\varepsilon = 0$.

Nello stesso modo si vede che

$$\lim_{\varepsilon'=0} \int_{a}^{\infty} \frac{\psi\lambda}{\lambda} \sin \varepsilon'\lambda \, d\lambda = 0 .$$

Prendiamo ora a considerare l' $\int_{a}^{\infty} \frac{\psi(\lambda)}{\lambda} \sin(\mu + \varrho) \lambda \, d\lambda$. Si ha

$$\int_{a}^{\infty} \frac{\psi(\lambda)}{\lambda} \sin(\mu + \varrho) \lambda \, d\lambda = \frac{\psi(a)}{a} \frac{\cos(\mu + \varrho) \xi - \cos(\mu + \varrho) a}{\mu + \varrho}$$

e per $\mu = 0$ esso diventa $= \frac{\psi(a)}{a} \frac{\cos \varrho\xi - \cos \varrho a}{\varrho}$ ossia

$$\lim_{\mu=0} \int_{a}^{\infty} \frac{\psi(\lambda)}{\lambda} \sin(\mu + \varrho) \lambda \, d\lambda = \frac{\psi(a)}{a} \frac{\cos \varrho\xi - \cos \varrho a}{\varrho}$$

e analogamente:

$$\lim_{\mu=0} \int_{a}^{\infty} \frac{\psi(\lambda)}{\lambda} \sin(\mu - \varrho) \lambda \, d\lambda = \frac{\psi(a)}{a} \frac{\cos \varrho\xi - \cos \varrho a}{-\varrho}$$

$$\lim_{\varepsilon=0} \int_{a}^{\infty} \frac{\psi(\lambda)}{\lambda} \sin(2\varrho - \varepsilon) \lambda \, d\lambda = \frac{\psi(a)}{a} \frac{\cos 2\varrho\xi - \cos 2\varrho a}{2\varrho}$$

$$\lim_{\varepsilon'=0} \int_{a}^{\infty} \frac{\psi(\lambda)}{\lambda} \sin(2\varrho + \varepsilon') \lambda \, d\lambda = \frac{\psi(a)}{a} \frac{\cos 2\varrho\xi - \cos 2\varrho a}{2\varrho} .$$

Da tutto ciò si deduce che:

$$\int_0^\infty d\alpha \int_a^\infty \psi(\lambda) \cos \varrho\lambda \cos \alpha\lambda \, d\lambda = \lim_{\substack{\nu=\infty \\ \mu=0}} \int_\mu^\nu d\alpha \int_a^\infty \psi(\lambda) \cos \varrho\lambda \cos \alpha\lambda \, d\lambda =$$

$$= \frac{1}{2} \Big\{ \lim_{\varepsilon=0} \int_a^\infty \frac{\psi(\lambda)}{\lambda} \sin(2\varrho - \varepsilon)\lambda \, d\lambda - \lim_{\mu=0} \int_a^\infty \frac{\psi(\lambda)}{\lambda} \sin(\mu + \varrho)\lambda \, d\lambda +$$

$$+ \lim_{\nu=\infty} \int_a^\infty \frac{\psi(\lambda)}{\lambda} \sin(\nu + \varrho)\lambda \, d\lambda - \lim_{\varepsilon'=0} \int_a^\infty \frac{\psi(\lambda)}{\lambda} \sin(2\varrho + \varepsilon')\lambda \, d\lambda -$$

$$- \lim_{\varepsilon=0} \int_a^\infty \frac{\psi(\lambda)}{\lambda} \sin \varepsilon\lambda \, d\lambda - \lim_{\mu=0} \int_a^\infty \frac{\psi(\lambda)}{\lambda} \sin(\mu - \varrho)\lambda \, d\lambda +$$

$$+ \lim_{\nu=\infty} \int_a^\infty \frac{\psi(\lambda)}{\lambda} \sin(\nu - \varrho)\lambda \, d\lambda - \lim_{\varepsilon'=0} \int_a^\infty \frac{\psi(\lambda)}{\lambda} \sin \varepsilon'\lambda \, d\lambda \Big\} =$$

$$= \frac{1}{2} \Big\{ \frac{\psi(a)}{a} \frac{\cos 2\varrho\xi - \cos 2\varrho a}{2\varrho} - \frac{\psi(a)}{a} \frac{\cos \varrho\xi - \cos \varrho a}{\varrho} -$$

$$- \frac{\psi(a)}{a} \frac{\cos 2\varrho\xi - \cos 2\varrho a}{2\varrho} - \frac{\psi(a)}{a} \frac{\cos \varrho\xi - \cos \varrho a}{-\varrho} \Big\} = 0 .$$

Da questo resta stabilito che la funzione $\psi(\lambda) \cos \varrho\lambda$ è rappresentabile con la formula integrale di Fourier.

Con analogo procedimento si dimostra che anche $\psi(\lambda) \sin \varrho\lambda$ è rappresentabile con la stessa formula.

Applicando ora il criterio esposto nel mio citato lavoro si giunge facilmente alla formula (10) della nuova Nota del dott. Orlando sebbene i due metodi siano, come è facile vedere, essenzialmente diversi.

Fisica matematica. — *Sopra un problema di dinamica degli elettroni.* Nota del dott. L. Silla, presentata dal Socio Volterra.

Lo studio dei fenomeni luminosi che si osservano in un tubo di vetro contenente del gas rarefatto, percorso da scariche elettriche ed esposto all'azione di un campo magnetico, ha indotto il prof. Righi [1] a formulare l'ipotesi che quei fenomeni siano dovuti alla formazione di certi raggi, che egli denomina *raggi magnetici*, i quali sarebbero prodotti dal moto traslatorio di tanti sistemi elettricamente neutri, simili a stelle doppie, e formati ciascuno d'un ione positivo e d'un elettrone negativo. L'elettrone si muoverebbe, relativamente all'ione, alla stessa guisa d'un pianeta che graviti

[1] Cfr. A. Righi, *La materia radiante e i raggi magnetici*, Bologna, 1909; *Sul moto di un elettrone intorno ad un ione nel campo magnetico* (Rendiconti della R. Accademia dei Lincei, t. XVII, 1908, pp. 675-681; Il Nuovo Cimento, t. XVII, 1° semestre 1909, pp. 195-202).

intorno al sole, con la differenza che la gravitazione è qui sostituita dalla forza elettrica.

Per sviluppare matematicamente la sua ipotesi, l'eminente fisico di Bologna prende in esame uno di tali sistemi elementari, o stelle doppie, in movimento e trova vantaggioso d'introdurre una semplificazione nel problema dinamico, limitandosi allo studio del moto relativo dell'elettrone rispetto al ione, che è concepito immobile o animato d'un semplice moto progressivo, ed ammettendo altresì che l'elettrone si muova in un piano normale al campo magnetico, il quale è supposto uniforme e costante.

Io mi propongo qui di fare un esame quantitativo delle equazioni stabilite dal prof. Righi, e d'integrare completamente quelle equazioni mediante le trascendenti ellittiche. Le conclusioni alle quali perverrò mi sembrano utili per giudicare entro quali limiti di velocità per l'elettrone si produca la stabilità dei sistemi binarî ione-elettrone considerati dal prof. Righi. Tuttavia dovrò limitarmi, in questi Rendiconti, ad un semplice riassunto dei calcoli, i quali saranno sviluppati più largamente altrove.

Riferendoci ad una coppia di assi cartesiani ortogonali, con l'origine nello ione, il moto piano dell'elettrone è definito dall'equazioni

$$(1)\qquad \begin{cases} \dfrac{d^2x}{dt^2} = -h\dfrac{x}{r^3} - k\dfrac{dy}{dt}, \\[2ex] \dfrac{d^2y}{dt^2} = -h\dfrac{y}{r^3} + k\dfrac{dx}{dt}, \end{cases}$$

x, y denotando le coordinate del mobile, $r = \sqrt{x^2 + y^2}$ il raggio vettore ed h, k due costanti intimamente legate alla questione fisica che si studia. Si ha, infatti,

$$h = \alpha\frac{e^2}{m} \quad , \quad k = \gamma \mathrm{M}\frac{e}{m},$$

dove α e γ sono rispettivamente le costanti che figurano nelle formole di Coulomb, sulle azioni elettrostatiche e di Biot e Savart, e indica il valore aritmetico della carica comune all'elettrone e allo ione, m la massa dell'elettrone ed M l'intensità del campo magnetico.

Le equazioni (1) sono valide, e calcolabili numericamente, in qualunque sistema di unità; siccome noi, nella presente Nota, ci riferiremo al sistema elettromagnetico assoluto c. g. s., assumeremo $\alpha = 9.10^{20}$ e $\gamma = 1$. Si ha poi $e = 10^{-20}$, $\dfrac{e}{m} = \dfrac{10^{-20}}{\frac{1}{2}10^{-27}} = 2.10^7$ ed $\mathrm{M} = 10^3$ unità, come nelle esperienze del prof. Righi. Quindi per h e k risultano i valori numerici seguenti

$$h = 2.10^8 \ , \ k = 2.10^{10}.$$

Il vettore che rappresenta l'accelerazione posseduta dall'elettrone allo istante t si può pensare risultante di due: l'uno d'intensità eguale ad $\frac{h}{r^2}$, diretto secondo il raggio vettore e che dipende dalla forza elettrica, l'altro normale alla velocità v dell'elettrone e d'intensità kv, dipendente dal campo magnetico. È utile di distinguere gli effetti che questi due vettori, separatamente, producono sul moto dell'elettrone.

Se consideriamo soltanto l'effetto prodotto dall'azione dello ione, il movimento sarà definito dalle equazioni

$$\frac{d^2x}{dt^2} = -h\frac{x}{r^3} \quad , \quad \frac{d^2y}{dt^2} = -h\frac{y}{r^3} ;$$

quindi, indicando ancora con v la velocità del mobile, si ottiene

$$(2) \qquad v^2 = \frac{2h}{r} - b ,$$

dove $-b$, come nelle notazioni del prof. Righi, denota la costante d'integrazione. Giova notare subito che il valore di v^2 è lo stesso di quello che somministrano le equazioni (1), ciò che era evidente a priori. Introducendo le condizioni iniziali, il valore di b rimane così definito

$$b = \frac{2h}{r_0} - v_0^2 ,$$

vale a dire la costante b dipende unicamente dagli elementi h, r_0 e v_0. Ora, nelle esperienze del prof. Righi, il valore medio della pressione del gas nel tubo è di 0,25 mm.; un calcolo semplice mostra che, in tali condizioni, la distanza molecolare è dell'ordine di 10^{-5} cm. D'altra parte, essendo 10^{-8} il diametro molecolare [1], potremo rappresentare r_0 con $10^{-\alpha}$, dove $8 > \alpha > 5$. Quanto a v_0, osserviamo che la velocità assoluta dello ione è dell'ordine di 10^7 cm.; quella dell'elettrone, invece, è dell'ordine di 4.10^9 cm. in media; potremo, pertanto, ancora supporre che la velocità relativa dell'elettrone, rispetto al ione, sia dell'ordine di 10^9 e risulterà, in conseguenza,

$$b = \frac{2.2.10^8}{10^\alpha} - 1{,}6.10^{19} .$$

Ma l'ultimo termine a secondo membro, in valore assoluto, prevale decisamente sul primo; epperò si ha $b < 0$. Dalla (2) risulta, quindi, che l'elettrone può allontanarsi indefinitamente dallo ione; in ogni caso l'elettrone

[1] Tolgo questi dati numerici dall'accurata monografia dell'ing. U. Bordoni, della R. Scuola degl'ingegneri di Roma, *Le basi sperimentali della teoria degli elettroni* (Pubblicazioni del Circolo fisico-matematico di Roma, 1909).

può, con velocità reale, superare la distanza intermolecolare (10^{-5} cm.), ove si assuma per v_0 il valore medio 4.10^9. Se si considerassero valori di v_0 dell'ordine di 10^6, o minori, sarebbe $b > 0$, come nel caso ammesso dal prof. Righi, con stabilità del sistema ione-elettrone.

Se si tiene ragione del solo effetto prodotto sul moto dell'elettrone dal campo magnetico, si hanno le equazioni

$$\frac{d^2x}{dt^2} = -k\frac{dy}{dt} \quad , \quad \frac{d^2y}{dt^2} = k\frac{dx}{dt} \,.$$

L'elettrone descriverebbe, intorno allo ione, un cerchio di raggio $R = \frac{v_0}{k} = \frac{4.10^9}{M.2.10^7}$. Si riconosce quindi che l'azione del campo magnetico tende a rendere stabile il sistema ione-elettrone, ma per campi magnetici assai intensi. Invero R è inversamente proporzionale ad M, cioè all'intensità del campo; ora, per un campo di circa 10^3 unità, risulta R dell'ordine di 10^{-1} (= 1 millimetro), e ricordiamo che la distanza molecolare è dell'ordine di 10^{-5}.

Le precedenti riflessioni sono sufficienti per concludere che, nelle condizioni sperimentali ammesse, sono da distinguere tre ordini di grandezza possibili per la velocità dell'elettrone, che noi assumiamo come iniziale: una che può chiamarsi la *velocità critica* dell'elettrone, dell'ordine di 10^6 circa, le altre due l'una inferiore, l'altra superiore a 10^6. Per velocità iniziali eguali o inferiori alla velocità critica è certamente $b > 0$ e si hanno condizioni favorevoli per l'esistenza dei sistemi binarî ione-elettrone considerati dal prof. Righi, e, in tal caso, il campo magnetico favorisce la stabilità di quei sistemi. Per velocità superiori a quella critica, fra le quali la velocità media d'un elettrone ($= 4.10^9$), che noi qui consideriamo, è $b < 0$, e l'elettrone non può associarsi ad un ione in un sistema che si possa assimilare ai più semplici sistemi astrali, quali le stelle doppie.

Le equazioni (1) offrono però un esempio assai interessante di movimento nel quale l'uso delle trascendenti ellittiche, per la completa integrazione di quelle equazioni, si presta ad una esauriente discussione del problema meccanico e ci permette di provare che, nel moto dell'elettrone, mentre il raggio vettore descrive un angolo finito, a partire dalla posizione iniziale, il mobile si allontana dal ione d'una quantità assai superiore alla distanza molecolare.

Dalle (1) si ottengono facilmente due integrali, uno dei quali è già offerto dalla (2). Se introduciamo le variabili polari r e θ, i due integrali assumono la forma seguente

$$\left(\frac{dr}{dt}\right)^2 + r^2\left(\frac{d\theta}{dt}\right)^2 = \frac{2h}{r} - b \quad ; \quad \frac{d\theta}{dt} = \frac{k}{2} + \frac{a}{r^2} \,,$$

con le costanti arbitrarie a e b. Eliminando θ si ottiene una relazione della forma $dt = \pm \frac{r\,dr}{\sqrt{\varphi(r)}}$, dove

$$\varphi(r) = -\frac{k^2}{4} r^4 - (b + ak)\, r^2 + 2hr - a^2,$$

dalla quale si può dedurre t in funzione di r, mediante un integrale ellittico. Ma a noi preme di esprimere r in funzione ellittica di t. Pertanto assimileremo il polinomio $\varphi(r)$ al polinomio generale del 4° grado $a_0 r^4 + 4a_1 r^3 + 6a_2 r^2 + 4a_3 r + a_4$, prendendo

$$(3) \qquad a_0 = -\frac{k^2}{4}\ ,\ a_1 = 0\ ,\ a_2 = -\frac{b + ak}{6}\ ,\ a_3 = \frac{h}{2}\ ,\ a_4 = -a^2 .$$

Indicando, poi, con u e v due argomenti ellittici, poniamo, d'accordo con la teoria generale [1],

$$r = -\frac{a_1}{a_0} + \frac{1}{2}\frac{\wp' u - \wp' v}{\wp u - \wp v} = \frac{1}{2}\frac{\wp' u - \wp' v}{\wp u - \wp v} .$$

La u è funzione del tempo t, la v è costante ed è definita in valore e segno dalle equazioni

$$(4) \qquad \wp v = -\frac{a_2}{a_0}\ ,\ \wp' v = \frac{a_3}{a_0} .$$

Se immaginiamo costruita la funzione ellittica $\wp u$, con gl'invarianti g_2 e g_3, questi sono esprimibili con i coefficienti del polinomio $\varphi(r)$. Per il calcolo numerico di g_2 e g_3 occorre quindi d'introdurre in (3) i dati sperimentali riportati innanzi e il valore di a, desunto dall'equazione

$$a = r_0^2 \left(\theta_0' - \frac{k}{2}\right) .$$

Supporremo r_0 eguale a 10 diametri molecolari, quindi dell'ordine di 10^{-7}. Quanto a θ_0' il calcolo assegna a θ', velocità angolare dell'elettrone, un valore dell'ordine di 10^{15} circa, beninteso ove si tratti d'una frequenza tale che le radiazioni emesse ci appariscano luminose. Conviene perciò assumere $\theta_0' = 10^\lambda$, con $15 > \lambda > 0$. Se si forma una tabella dei valori di a e di $b + ak$, corrispondenti a quelli di λ, compresi nell'intervallo 0, 15, si troverà in ogni caso $b + ak < 0$. Calcolati inoltre, g_2 e g_3 si trova

$$g_2 > 0\ ,\ g_3 > 0\ ,\ \Delta = g_2^3 - 27\, g_3^2 > 0 ;$$

quindi si conclude che dei due semiperiodi ω ed ω' della funzione $\wp u$, il

[1] Ved. per esempio, P. Appell e E. Lacour, *Principes de la théorie des fonctions elliptiques*. Paris, 1897.

primo è reale ed il secondo è un immaginario puro. Posto, inoltre, $s = \mathfrak{p}u$, l'equazione cubica

$$4s^3 - g_2 s - g_3 = 0$$

ha tutte e tre le radici reali; le rappresenteremo con e_1, e_2, e_3 e supporremo $e_1 > e_2 > e_3$.

Per le (4) si ha poi

$$\mathfrak{p}v = -\frac{2}{3}\frac{b + ak}{k^2} > 0 \quad , \quad \mathfrak{p}'v = -2\frac{h}{k^2} < 0 .$$

L'argomento v è dunque reale ed è compreso fra zero ed ω; potremo scrivere, indicando con ε una quantità positiva,

$$v = \omega - \varepsilon .$$

Il polinomio $\varphi(r)$ ha le sue quattro radici reali. Invero, affinchè ciò si verifichi, devono contemporaneamente essere soddisfatte le condizioni

$$a_1^2 - a_0 a_2 > 0 \quad ; \quad 12(a_1^2 - a_0 a_2)^2 - \mathrm{S}a_0^2 > 0 ,$$

dove

$$\mathrm{S} = a_0 a_4 - 4a_1 a_3 + 3a_2^2 .$$

Nel caso nostro, come si verifica facilmente, queste condizioni sono soddisfatte; quindi, tenuto conto che $a_0 < 0$, l'argomento u deve avere una delle due forme seguenti

$$u_1 = -\frac{v}{2} + \alpha \quad , \quad u_2 = -\frac{v}{2} + \omega + i\alpha ,$$

con α variabile da 0 ad $\frac{\omega'}{i}$. In corrispondenza si hanno, per il raggio vettore r, i due valori

$$r_1 = \frac{1}{2}\frac{\mathfrak{p}'\left(-\frac{v}{2} + i\alpha\right) - \mathfrak{p}'v}{\mathfrak{p}\left(-\frac{v}{2} + i\alpha\right) - \mathfrak{p}v} \quad , \quad r_2 = \frac{1}{2}\frac{\mathfrak{p}'\left(-\frac{v}{2} + \omega + i\alpha\right) - \mathfrak{p}'v}{\mathfrak{p}\left(-\frac{v}{2} + \omega + i\alpha\right) - \mathfrak{p}v} .$$

Una breve discussione mostrerà che $r_1 > 0$ e $r_2 < 0$. La soluzione r_2 va quindi rifiutata e rimane per r il solo valore possibile

$$r = \frac{1}{2}\frac{\mathfrak{p}'\left(-\frac{v}{2} + i\alpha\right) - \mathfrak{p}'v}{\mathfrak{p}\left(-\frac{v}{2} + i\alpha\right) - \mathfrak{p}v} .$$

Questo valore ammette un minimo ed un massimo, corrispondentemente ad $\alpha = \frac{\omega'}{i}$ ed $\alpha = 0$. Detto R il valore massimo si ha

$$R = -\frac{1}{2}\frac{\wp'\frac{v}{2} + \wp' v}{\wp\frac{v}{2} - \wp v} = \sqrt{\wp\frac{v}{2} + \wp\frac{v}{2} + \wp v}\ .$$

Ora R è assai grande; cerchiamo di calcolarlo in prima approssimazione. Poichè $\wp' v = -10^{-12}$, possiamo assumere, in una prima approssimazione, $v = \omega$. Inoltre, essendo Δ assai piccolo, sarà sensibilmente $e_2 = e_3 = -\frac{1}{2}e_1$. Ciò posto, nella formula per l'addizione di un semiperiodo ω all'argomento di $\wp u$, facciamo $u = -\frac{\omega}{2}$; si ricavano per $\wp\frac{v}{2}$ i due valori $e_1 \pm \frac{3}{2}e_1$. Ma il secondo è da rifiutarsi, perchè risulterebbe $\wp\frac{v}{2} < 0$, mentre fra 0 ed ω la funzione $\wp u$ è positiva; quindi $\wp\frac{v}{2} = \frac{5}{2}e_1$. Ma $e_1 = 0{,}0268$ e $\wp\omega = e_1$; segue pertanto $R = \sqrt{6e_1} = 4.10^{-1}$.

Esprimiamo ora u per t; dobbiamo porre

$$\frac{dr}{\sqrt{\varphi(r)}} = \frac{du}{\pm i\frac{k}{2}},$$

e quindi

$$dt = r\frac{dr}{\sqrt{\varphi(r)}} = \pm\frac{1}{ik}\cdot\frac{\wp' u - \wp' v}{\wp u - \wp v}\,du.$$

Per decidere del segno $\pm$, converremo di partire dal valor minimo del raggio vettore; in tal caso r crescerà con t mentre α decrescerà da $\frac{\omega'}{i}$ a 0. Ora, se $u = -\frac{v}{2} + i\alpha$, $du = i\,d\alpha$, quindi

$$\frac{dt}{du} = \frac{dt}{i\,d\alpha} = \frac{r}{\pm i\frac{k}{2}}.$$

Siccome α decresce, col crescere di t, converrà tenere il segno $-$; cioè si avrà

$$\frac{dt}{d\alpha} = -\frac{2r}{k}.$$

Dunque

$$t = -\frac{1}{ik}\left\{\log\frac{\wp u - \wp v}{\sigma(u-v)}\sigma(u+v) - 2u\zeta v\right\} + \text{cost.}$$

Abbiamo supposto di computare il tempo dall'istante in cui r è minimo. Ma r è minimo per $\alpha = \frac{\omega'}{i}$; quindi se $u = -\frac{v}{2} + i\alpha$, per $t = 0$, avremo $u_0 = -\frac{v}{2} + \omega'$. Seguirà

$$t = -\frac{1}{ik}\left\{\log \frac{\mathrm{p}\left(-\frac{v}{2}+i\alpha\right) - \mathrm{p}v}{\mathrm{p}\left(-\frac{v}{2}+\omega'\right) - \mathrm{p}v} \cdot \frac{\sigma\left(\frac{v}{2}+i\alpha\right)}{\sigma\left(\frac{v}{2}+\omega'\right)} \cdot \frac{\sigma\left(-\frac{3}{2}v+\omega'\right)}{\sigma\left(-\frac{3}{2}v+i\alpha\right)} - 2(i\alpha - \omega')\zeta v\right\}.$$

Detto T il valore del tempo che decorre dal passaggio di r dal valore minimo al valor massimo, per avere T basterà fare $\alpha = 0$ nella precedente equazione e si troverà

$$\mathrm{T} = -\frac{1}{ik}\log \frac{\mathrm{p}\frac{v}{2} - \mathrm{p}v}{\mathrm{p}\left(-\frac{v}{2}+\omega'\right) - \mathrm{p}v} \cdot \frac{\sigma\frac{v}{2}}{\sigma\left(\frac{v}{2}+\omega'\right)} \cdot \frac{\sigma\left(-\frac{3}{2}v+\omega'\right)}{\sigma\left(-\frac{3}{2}v\right)}\, e^{2\omega'\zeta v}.$$

Calcoliamo T in prima approssimazione, facendo $v = \omega$; si troverà

$$\mathrm{T} = \frac{\pi}{k} = 2\pi \,.\, 10^{-10}.$$

Il raggio vettore, dunque, crescerà fino alla grandezza dell'ordine di 10^{-1} in un tempo dell'ordine di 10^{-10}.

Ci rimane da esprimere l'anomalia θ per t. Si ha, intanto,

$$d\theta = dt\left(\frac{k}{2} + \frac{a}{r^2}\right);$$

donde, tralasciando per ora i limiti,

$$\theta = \frac{k}{2}t - \frac{2a}{ik}\int \frac{du}{r} = \frac{k}{2}t - \frac{4a}{ik}\int \frac{\mathrm{p}u - \mathrm{p}v}{\mathrm{p}'u - \mathrm{p}'v}\,du.$$

Per il calcolo dell' integrale a secondo membro, bisogna decomporre in elementi semplici l'espressione $\frac{\mathrm{p}u - \mathrm{p}v}{\mathrm{p}'u - \mathrm{p}'v}$. Questa operazione che, come è noto, presenta sempre gravi difficoltà, conduce nel presente caso a sviluppi piuttosto laboriosi. Mi limiterò qui a riferire il procedimento del calcolo.

Si ha, intanto,

$$\frac{\mathrm{p}u - \mathrm{p}v}{\mathrm{p}'u - \mathrm{p}'v} = \frac{(\mathrm{p}u - \mathrm{p}v)(\mathrm{p}'u + \mathrm{p}'v)}{4(\mathrm{p}^3u - \mathrm{p}^3v) - g_2(\mathrm{p}u - \mathrm{p}v)} = \frac{\mathrm{p}'u + \mathrm{p}'v}{4\mathrm{p}^2u + 4\mathrm{p}u\,\mathrm{p}v + 4\mathrm{p}^2v - g_2}.$$

Si tratta di trovare le radici del denominatore. Ora

$$4\wp^2u + 4\wp u\,\wp v + 4\wp^2 v - g_2 = 4\left\{\wp u - \frac{-\wp v + \frac{2a}{k}}{2}\right\}\left\{\wp u - \frac{-\wp v - \frac{2a}{k}}{2}\right\}$$
$$= 4(\wp u - \wp l)(\wp u - \wp m)\,,$$

dove l ed m sono due argomenti ellittici definiti dall'equazioni

$$2\wp l = -\wp v + \frac{2a}{k}\,,$$

$$2\wp m = -\wp v - \frac{2a}{k}\,.$$

Sostituendo, risulta

$$\theta = \frac{k}{2}t - \frac{a}{ik}\int\frac{\wp' u + \wp' v}{(\wp u - \wp l)(\wp u - \wp m)}\,du\,.$$

Ora, posto

$$\frac{1}{(\wp u - \wp l)(\wp u - \wp m)} = \frac{A}{\wp u - \wp l} + \frac{B}{\wp u - \wp m}\,,$$

si trovano

$$A = \frac{1}{\wp l - \wp m}\quad,\quad B = -\frac{1}{\wp l - \wp m}\,.$$

Onde, sostituendo ed integrando fra u_0 ed u, verrà

$$\theta = \frac{k}{2}t - \frac{a}{ik(\wp l - \wp m)}\Bigg[\log\frac{\wp u - \wp l}{\wp u - \wp m} + \frac{\wp' v}{\wp' l}\left\{\log\frac{\sigma(u-l)}{\sigma(u+t)} + 2u\zeta l\right\} +$$
$$+ \frac{\wp' v}{\wp' m}\left\{\log\frac{\sigma(u-m)}{\sigma(u+m)} + 2u\zeta m\right\}\Bigg]_{u_0}^{u}\,.$$

Ma $u = -\frac{v}{2} + i\alpha\,, u_0 = -\frac{v}{2} + \omega'$; quindi, fatte tutte le semplificazioni, si troverà

$$\theta = \frac{k}{2}t - \frac{1}{2i}\Bigg[\log\frac{\wp\left(-\frac{v}{2}+i\alpha\right) - \wp l}{\wp\left(-\frac{v}{2}+i\alpha\right) - \wp m}\cdot\frac{\wp\left(-\frac{v}{2}+\omega'\right) - \wp m}{\wp\left(-\frac{v}{2}+\omega'\right) - \wp l} -$$
$$-\log\frac{\sigma\left(-\frac{v}{2}+i\alpha-l\right)}{\sigma\left(-\frac{v}{2}+i\alpha+l\right)}\cdot\frac{\sigma\left(-\frac{v}{2}+i\alpha-m\right)}{\sigma\left(-\frac{v}{2}+i\alpha+m\right)}\cdot\frac{\sigma\left(-\frac{v}{2}+\omega'+l\right)}{\sigma\left(-\frac{v}{2}+\omega'-l\right)}\cdot$$
$$\cdot\frac{\sigma\left(-\frac{v}{2}+\omega'+m\right)}{\sigma\left(-\frac{v}{2}+\omega'-m\right)} - 2(i\alpha - \omega')(\zeta l + \zeta m)\Bigg]\,.$$

Se in questa relazione si fa $\alpha = 0$, talchè T è il valore corrispondente di t, in prima approssimazione, per $v = \omega$, si troverà il valore Θ di θ corrispondente, cioè $\Theta = \pi$. Dunque l'elettrone si allontana, nel tempo T, d'una quantità dell'ordine di 10^{-1} (= 1 millimetro), mentre il raggio vettore si troverà girato d'un angolo finito.

Meccanica. — *Sur le problème des vibrations transversales des verges élastiques.* Nota di N. KRYLOFF (ingénieur des mines), presentata dal Socio U. DINI.

On est conduit, comme on sait, dans ce problème à considérer l'équation suivante aux dérivées partielles:

$$\frac{\partial^4 W}{\partial x^4} + \varphi(x) \frac{\partial^2 W}{\partial t^2} = 0,$$

à laquelle on cherche à satisfaire par un mouvement pendulaire d'amplitude variable y:

$$W = y(x) \cos t \sqrt{k},$$

en déterminant convenablement la fonction $y(x)$ et le paramètre k, ce qui nous amène (la verge étant encastrée par ses deux bouts) à étudier la possibilité du développement des fonctions, dites arbitraires, d'une variable réelle, suivant les solutions doublement tangentes à l'axe OX, aux points a et b, de l'équation différentielle du 4^{me} ordre:

$$\frac{d^4 y}{dx^4} = k\varphi(x)\, y. \tag{1}$$

L'existance effective des valeurs, dites singulières, de k, c. à. d. telles qu'à chaque valeur singulière k_i correspond une fonction $\varphi_i(x)$ vérifiant le (1) avec les conditions initiales et finales $\varphi_i(x) = 0$ ainsi que $\varphi_i'(x) = 0$ pour $x = a$ et $x = b$ a été l'objet des recherches de M. Davidouglou, qui dans sa thèse (1905) a établi par une voie peut-être un peu longue, la possibilité du développement suivant les fonctions $\varphi_i(x)$, moyennant les conditions, que la fonction $f(x)$, dont il s'agit à développer, ne possède que les 4 premieres dérivées. C'était du reste aussi la condition de M. Myller, qui de son côté s'est occupé de la question dans sa thèse, au point de vue des équations intégrales. Or, il parait, qu'on peut arriver plus directement à démontrer la possibilité du développement d'une fonction arbitraire $f(x)$ suivant les $\varphi_i(x)$, en suivant la méthode ingénieuse et profonde de M. Picard (cours de cette année à la Sorbonne) pour le cas du développement suivant

les solutions de l'équation différentielle du 2e ordre: $\frac{d^2y}{dx^2} = k\varphi(x)\,y$, où de plus $\varphi_i(x)_{\substack{x=a\\x=b}} = 0$.

La généralisation de la méthode de M. Picard, basée sur un théorème de convergence de M. Schmidt, peut se faire comme il suit:

D'après Schmidt on a la série absolument et uniformément convergente:

$$\sum_n \int_a^x \Phi_n(z)\,dz \int_a^b \psi(x)\,\Phi_n(x)\,dx\,, \tag{2}$$

où $\psi(x)$ est continue et $\int_a^b \Phi_m(x)\,\Phi_n(x)\,dx = \begin{matrix} 0 \text{ si } m \neq n \\ 1 \text{ si } m = 1\,. \end{matrix}$

Posons ici

$$\varphi_n'(x) = \int_a^x \Phi_n(z)\,dz;\ \text{c. à. d. } \varphi_n''(x) = \Phi_n(x) \ \text{ et } \ \psi(x) = f''(x).$$

Alors (2) s'écrit:

$$\sum_n \varphi_n'(x) \int_a^b f''(x)\,\varphi_n''(x)\,dx\,. \tag{3}$$

Je dis que (3) réprésente $f'(x)$ si les conditions, qui vont être énoncées, sont vérifiés. En effet multiplions les deux parties de (4) par $\varphi_n'''(x)$ et intégrons entre a et b:

$$f'(x) - \sum \varphi_n'(x) \int_a^b f''(x)\,\varphi_n''(x)\,dx = \mathrm{F}(x)\,. \tag{4}$$

On obtient:

$$\int_a^b \mathrm{F}(x)\,\varphi_m'''(x)\,dx = \int_a^b f'(x)\,\varphi_m'''(x)\,dx - \sum_n \int_a^b \varphi_n'(z)\,\varphi_m'''\,dx \int_a^b f''(x)\,\varphi_n''(x)\,dx.$$

Or:

$$\int_a^b f'(x)\,\varphi_m'''(x)\,dx = |\,f'(x)\,\varphi_m''(x)\,|_a^b - \int_a^b f''(x)\,\varphi_m''(x)\,dx = -$$

$$- \int_a^b f''(x)\,\varphi_m''(x)\,dx \text{ si } f'(x) = 0 \ \text{ pour } \begin{matrix} x = a \\ x = b \end{matrix}\,,$$

et

$$\int_a^b \varphi_n'(x)\,\varphi_m'''(x)\,dx = |\,\varphi_n(x)\,\varphi_m'''(x)\,|_a^b - \int_a^b \varphi_n\,\varphi_m^{\mathrm{IV}}\,dx = \begin{matrix} -1 \text{ si } m = n \\ 0 \text{ si } m \neq n \end{matrix}\,,$$

$$\text{car } \varphi_n(x) = 0 \ \text{ pour } x \begin{matrix} = a \\ = b \end{matrix}\,.$$

De plus $\varphi_m^{\mathrm{IV}} = k\varphi_m(x)\,\varphi(x)$ et $\int_a^b k\varphi(x)\,\varphi_m(x)\,\varphi_n(x) = \begin{matrix} 1 \text{ si } m = n \\ 0 \text{ si } m \neq n \end{matrix}$, comme on le sait (Rg. thèse, Davidouglou).

Donc on a

$$\int_a^b \mathrm{F}(x)\,\varphi_n'''(x)\,dx = -\int_a^b f''(x)\,\varphi_n''(x)\,dx + \int_a^b f''(x)\,\varphi_n''(x)\,dx = 0;$$

donc de l'égalité:

$$\int_a^b \mathrm{F}(x)\,\varphi_n'''(x)\,dx = 0 \quad (\text{pour } n = 1,2,\dots\infty)$$

on tire, que $\mathrm{F}(x) \equiv 0$, si le système $\varphi_n'''(x)$ est fermé; la possibilité du développement de $f'(x)$ suivant les $\varphi_n'(x)$ sera donc démontré, moyennant toutes les conditions mentionnées. On a donc la série:

$$\sum_n \varphi_n'(x) \int_a^b f''(x)\,\varphi_n''(x)\,dx\,,$$

dont les termes sont fonctions de x finies et intégrables entre a et b, et qui est uniformement convergente dans l'intervalle ab; alors sa somme, que nous avons démontrée tout à l'heure être $f'(x)$, sera intégrable entre a et b, et la série

$$\sum_n \int_a^x \varphi_n'(x)\,dx \int_a^b f''(x)\,\varphi_n''(x)\,dx = \sum_n \varphi_n(x) \int_a^b f''(x)\,\varphi_n''(x)\,dx$$

(car $\varphi_n(a) = 0$), sera uniformément convergente entre a et b et aura pour la somme

$$\int_a^x f'(x)\,dx = f(x)$$

(Dini, *Calcolo integrale*, pp. 143-145). Donc on a le

Théoreme: Toute fonction continue, s'annulant pour $x = a$ et $x = b$, c. à. d. telle que $f(a) = f(b) = 0$ se développe en série absolument et uniformement convergente des fonctions $\varphi_n(x)$ entre a et b, pourvu que: 1°) la 1re et la 2e dérivée de $f(x)$ c. à. d. $f'(x)$ et $f''(x)$ soient continues; 2°) $f'(a) = f'(b) = 0$ ainsi que $\varphi_n(a) = \varphi_n(b) = 0$; $\varphi_n'(a) = \varphi_n'(b) = 0$ quelque ce soit n; 3°) la suite de $\varphi_n''(x)$ est orthogonale et normale c. à. d.

$$\int_a^b \varphi_n''(x)\,\varphi_m''(x)\,dx = \begin{matrix} 1 \text{ si } m = n \\ 0 \text{ si } m \neq n \end{matrix};$$

4°) la suite de $\varphi_n'''(x)$ forme un système fermé.

Or il est aisé de voir, que les fonctions $\varphi_n(x)$ intervenants dans le problème en question, c. à. d. telles que $\dfrac{d^4\varphi_n(x)}{dx^4} = k\varphi_n(x)\,\varphi(x)$, vérifient les conditions du théoreme précédent; en effet:

1°) L'existence éffective des valeurs singulières k_n à été établie aux conditions: $\varphi_n(a) = \varphi_n(b) = 0$; $\varphi'_n(a) = \varphi'_n(b) = 0$.

2°) L'intégration par parties donne:

$$\int_a^b \varphi''_n(x)\,\varphi''_m(x)\,dx = \left|\,\varphi'_n(x)\,\varphi''_m(x)\,dx\,\right|_a^b -$$

$$-\int_a^b \varphi'_n(x)\,\varphi'''_m(x)\,dx = -\left|\,\varphi_n(x)\,\varphi'''_m(x)\,dx\,\right|_a^b + \int_a^b \varphi_n(x)\,\varphi^{\mathrm{IV}}_m(x)\,dx =$$

$$= \int_a^b \varphi_n(x)\,\varphi_m(x)\,k\varphi(x) = \begin{matrix} 1 \text{ si } m = n \\ 0 \text{ si } m \neq n \end{matrix};$$

donc le 2°) du théoréme précédent est rempli.

3°) En suivant le chemin, tracé par M. Picard (dans le cas de l'équation $\frac{d^2y}{dx^2} = k\varphi(x)\,y$), on démontrera, que les conditions

$$\int_a^b \mathrm{F}(x)\,\varphi'''_n(x)\,dx = 0 \quad (n = 1\,,\,2\,...\,\infty)\,,$$

dans le cas de l'éxistence éffective de la fonction $\mathrm{F}(x)$, intégrable entre a et b (comme elle est dans notre cas cette fonction $\mathrm{F}(x)$), aboutissent à une contradiction. En effet, on a:

$$\int_a^b \mathrm{F}(x)\,\varphi'''_n(x)\,dx = \int_a^b \frac{d}{dx}\left[\int_a^x \mathrm{F}(x)\,dx\right]\varphi'''_n(x)\,dx =$$

$$= \left\{\left|\int_a^x \mathrm{F}(x)\,dx\right|\varphi'''_n(x)\right\}_a^b - \int_a^b \left\{\int_a^x \mathrm{F}(x)\,dx\right\}\varphi^{\mathrm{IV}}_n(x)\,dx =$$

$$= \int_a^b \psi(x)\,\varphi_n(x)\,dx\,.$$

Donc tout révient à démontrer que le systéme de $\varphi_n(x)$ est fermé; c. à. d.

$$\int_a^b \mathrm{F}(x)\,\varphi_n(x)\,dx = 0 \tag{5}$$

pour $n = 1\,,\,2\,...\,\infty$ entraîne $\mathrm{F}(x) \equiv 0$.

Supposons le contraire et envisageons l'équation:

$$\frac{d^4y}{dx^4} = k\varphi(x)\,y + \mathrm{F}(x)\,; \tag{6}$$

alors les conditions (5) entraînent (Davidouglou, *Thèse*, pp. 39-40) que l'intégrale $y(x)$ de (6), qui touche OX aux points a et b, n'a pas de pôles, c. à. d. réprésente une fonction entière, dont le rayon de convergence est infini; d'autre part on peut étudier le cercle de convergence de

$$y = y_0 + ky_1 + \cdots + k^n y_n + \cdots \tag{7}$$

par la considération du rapport $\frac{\mathrm{U}_n}{\mathrm{U}_{n-1}}$ où $\mathrm{U}_n = \int_a^b y_0(x)\,y_n(x)\,\varphi(x)\,dx$. La

présence de $F(x)$ ne modifie pas l'éssence du raisonnement; on substitue (7) dans (6) et en égalant les coéficients de diverses puissances de λ on obtient:

$$\frac{d^4 y_0}{dx^4} = F(x) \; ; \; \frac{d^4 y_1}{dx^4} = \varphi(x)\, y_0 \; ; \ldots$$

avec les conditions:

$$y_n(a) = y_n(b) = 0 \;\; ; \;\; y'_n(a) = y'_n(b) = 0 \, .$$

Alors la série

$$\Phi(k) = \int_a^b \varphi(x)\, y_0 \,\{ y_0 + k y_1 + \cdots k_n y_n + \cdots \}\, dx = U_0 + U_1 k + \cdots U_n k^n + \cdots$$

où toutes les U_n sont positives et telles que

$$0 < \frac{U_1'}{U_0} < \frac{U_2}{U_1} < \cdots < \frac{U_n}{U_{n-1}} < \cdots ,$$

donne (Davidouglou, Ibid., pag. 73) $\frac{1}{k_1} = \lim \frac{U_n}{U_{n-1}}$, où k_1 = rayon de convergence de (7).

Donc on arrive à une contradiction, car $F(x)$, n'étant pas identiquement nul, y_0 n'est pas $\equiv 0$, ainsi que toutes les y_n consécutives. Donc toutes les U_n sont > 0 et les rapports $\frac{U_n}{U_{n-1}}$ sont des nombres déterminés; la limite de $\frac{U_n}{U_{n-1}}$ pour $n = \infty$ existe et est > 0. D'autre part, cette limite, étant égale à l'inverse du rayon de convergence de la série (7) (qui est entière), devrait être égale à zéro, et cela ne se peut. Donc le théorème est démontré. La méthode précédente a l'avantage, d'après ce qu'il parait, de n'exiger d'autre restrictions, imposées à la fonction continue, dont il s'agit à développer, *que la continuité de ses deux premières dérivées* [1].

[1] En corrigeant les épreuves, j'ai appris de M. Piccone, qu'il va publier dans les « Annales de l'École Normale de Pise » un travail où il arrive par une voie toute différente (basée sur la th. des équations intégrales) au même résultat.

Fisica. — *Sulle misure sistematiche delle temperature dei prodotti vulcanici caldi od incandescenti e sui migliori metodi per effettuarle.* Nota di EMILIO ODDONE, presentata dal Socio BLASERNA.

Un ben inteso programma di studio sul vulcanismo deve comprendere in prima linea la determinazione delle temperature degli aeriformi caldi e delle deiezioni incandescenti che provengono dai vulcani. Occupandocene in questa Nota, manterremo per motivi da dirsi in seguito, una divisione tra i metodi che si prestano alla determinazione delle temperature degli aeriformi e quelli che si confanno alle analoghe indagini per le lave e le scorie.

1) *Determinazione della temperatura delle fumarole.* Le determinazioni di temperatura dei prodotti aeriformi vulcanici sono numerosissime, però un gran numero lasciano il dubbio che non siano state condotte col dovuto rigore, specie quelle ad alta temperatura, nelle quali l'incertezza delle misure cresce rapidamente. Salvo rari casi, non appena la temperatura superò le solite scale dei termometri ordinarî, si ricorse al primordiale metodo della fusione dei metalli, impiegando una serie di poche sostanze, per es. limitando i saggi ai fili di stagno, di piombo, di zinco ecc. e provando quali di questi fili fondono al calore della sorgente [1]. Questo corrisponde ad approssimarsi alla temperatura cercata con errori che possono salire anche al 40 %. Altro manco è, che, generalmente sono state iniziate dopo un massimo di sviluppo delle fumarole, per cui l'osservatore ha in prevalenza seguito il solo andamento della temperatura discendente; inoltre si sono gli osservatori piuttosto preoccupati di stabilire un confronto termometrico tra fumarole simultaneamente apparse qua e là sulla superficie del cono vulcanico, anzichè proseguire le osservazioni sistematiche alle medesime fumarole per mesi ed anni allo scopo di indagare quale funzione la loro temperatura sia del tempo.

Che si debbano invece istituire delle misure rigorose e frequenti, lo provano le osservazioni recentissime di F. A. Perret, pubblicate nel « The American Journal of science », vol. XXVIII, n. 167, 1909. Esse sono pochissime, e nondimeno istruttive. Come introduzione, Perret lamenta che nell'attuale riposo del Vesuvio, che dura da tre anni, non si siano fatte regolari osserva-

[1] Nelle manifatture di porcellana, a contenere i forni tra dati limiti di temperatura, si usano le serie delle *montres fusibles de* Seger, preparate con sabbia, feldispato, carbonato di calcio e caolino in varie proporzioni variamente fusibili di 15° in 15° tra 500° e 1800°. Non ho però mai inteso che esse sieno state impiegate in vulcanologia.

zioni di temperatura [1], nè si sia almeno determinata la variazione della composizione chimica delle emanazioni gassose [2]. Cerca di dimostrare la importanza delle osservazioni fatte, non alle fumarole *secondarie* che provengono dalle lave fluenti ed hanno vita effimera, ma alle fumarole *primarie* che escono da vere lesioni nell'apparato vulcanico e sono probabilmente collegate colle condizioni interne del vulcano. Di speciale interesse sono per lui le misure fatte in quell'intervallo di riposo del vulcano, compreso tra la fine di un periodo attivo ed il principio del successivo. Con l'intento quindi di afferrare quest' intervallo di vita vulcanica, durante il quale le fumarole dopo essersi raffreddate $\left(\frac{dT}{dt}\text{ negativo}\right)$, passano per un minimo $\left(\frac{dT}{dt}=0\right)$ e riprendono un andamento ascendente $\left(\frac{dT}{dt}\text{ positivo}\right)$; egli in mesi diversi, fece alcune determinazioni ad una fumarola primaria situata sul fianco Nord del cono vesuviano. Dato il riposo del vulcano dopo la grande eruzione del 1906, era da attendersi che queste fumarole andassero raffreddandosi; però quando ai primi del 1908 Perret intraprese le sue osservazioni, notò che la temperatura percorreva già il suo ramo ascendente. Infatti nei primi giorni del 1908 con un pirometro elettrico trovò 323° C., il 5 marzo 344°; ed il 3 settembre 435°. Questa serie che si annunziava interessante, fu interrotta per via dei cercatori di minerali vesuviani, i quali guastarono la fumarola. In una nuova serie la temperatura fino a tutto luglio 1909 ebbe ancora un andamento ascendente, e l'aumento di temperatura risulta anche dalle osservazioni ad un'apertura vicina: addì 9 luglio la temperatura era di 300° ed addì 14 agosto 308°.

Qualunque sia per essere la spiegazione di quest'aumento di temperatura [3] abbiamo data larga recensione alle osservazioni del Perret perchè portano un contributo ad una questione tra le più importanti in un progremma di studî sperimentali sui vulcani.

Se gli antichi metodi avessero prevalso, quelle particolarità sarebbero quasi sfuggite e ne saremmo ancora a ritenere la temperatura di quelle fumarole come compresa circa tra il punto di fusione del piombo e quello dello zinco.

[1] Il prof. C. Chistoni, se ragioni di delicatezza non glielo avessero vietato, avrebbe già da tempo intrapreso la determinazione delle temperature delle fumarole al Vesuvio; egli le iniziò alla solfatara di Pozzuoli. L'A. di questa Nota, due anni or sono, ebbe il piacere un giorno di prendere parte e coadiuvare il prof. Chistoni in queste misurazioni.

[2] È noto che vi è relazione tra la qualità dei prodotti emessi dalle fumarole e la loro temperatura: per es. le fumarole prevalentemente acquose hanno una temperatura sotto i 100°, quelle acide e contenenti sali ammoniacali segnano al termometro da 200° a 500°: infine quelle a cloruri alcalini hanno temperature tra i 500° ed i 1000°.

[3] Probabilmente una maggiore attività delle fumarole durante i minimi barometrici.

La pirometria ha negli ultimi anni fatto dei progressi che i vulcanologi dovrebbero conoscere e seguire. Il suo merito non è di avere trovati metodi più rigorosi che pel passato; ma di averne escogitato dei più pratici. Niun metodo moderno ha sorpassato in sensibilità il metodo del termometro a gas a bulbo di porcellana o di platino-iridio, il metodo chimico basato sulla densità dei vapori di iodio o di mercurio, il metodo calorimetrico a masse poco fusibili e dal calore specifico ben noto, il metodo acustico che dà la temperatura in funzione della lunghezza d'onda che un tono produce nell'aria riscaldata. In campagna però questi metodi non sono pratici, e se il Bartoli seppe valorosamente impiegarli in faccia alle lave fluenti, ciò non costituisce la regola.

Dei metodi pirometrici a sistema pratico ne abbiamo che vanno scartati perchè poco esatti, ed altri che in campagna presentano difficoltà, ma difficoltà che si possono superare. Nel primo gruppo stanno taluni *pirometri a dilatazione lineare*: la sostanza impiegata è per lo più l'argilla, il cui coefficiente di dilatazione negativo dipende, si sa, anche dalla durata del riscaldamento. Al secondo gruppo appartengono tutti i restanti metodi e per incominciare i *pirometri a mercurio.* Quando un tubo termometrico contiene un gas neutro, la cui pressione cresce a misura che il mercurio si dilata, potrà segnare temperature assai superiori a quelle cui bolle il mercurio a pressione ordinaria. I termometri che costruisce il Fuess in vetro poco fusibile sono atti a sopportare delle pressioni fino a 30 atmosfere ed a segnare fino a 500°. Con speciali disposizioni potrebbero servire al nostro scopo. Il bulbo può anche farsi di quarzo (firma Dr. Siebert e Kühn in Hanau); nel Reichanstalt di Berlino se ne è confrontato uno, il quale segnava giusto fino a 710°: nell'interno si aveva allora una pressione di 60 atmosfere.

Migliore prova potranno forse fare in vulcanologia *i pirometri elettrici*, sia quelli a *resistenza*, sia quelli *termo-elettrici.* Occorrono peraltro alcune precauzioni. Una prima è di non impiegarli per temperature superiori ai 700°, e ciò tanto per evitare una sgraziata fusione degli isolanti, quanto perchè da quelle temperature in poi sono preferibili i metodi a radiazione. Le resistenze e le saldature devono essere ben isolate, onde i metalli volatili del focolare non le attacchino rapidamente. È infine indispensabile di verificare di tanto in tanto le costanti strumentali.

Nei pirometri a resistenza si utilizzano le variazioni della resistenza elettrica di un filo di Pt in funzione della temperatura. Si possono compendiare in una cassetta portatile le parti necessarie per stabilire questa variazione, e cioè la pila, il galvanometro ed il reostato. I galvanometri sono astatici, ad ago del tipo d'Arsonval, costruttori: Keiser e Schmidt; Siemens e Halske; Pellin; Wester; Appleyard; Officine Galileo; ecc. Le divisioni sono in microvolta. I reostati sono circolari, composti di un certo numero di bo-

bine da 1 Ohm caduna. Si legge la divisione corrispondente a due bobine successive e per interpolazione si ha il valore reale della resistenza. S'usano anche reostati a filo con variazione continua, avvolti sopra un piccolo cilindro di marmo. La resistenza ben isolata è protetta da una guaina di ferro che si potrà lanciare o piantare anche alla profondità di un metro nel terreno caldo. Questi pirometri hanno il vantaggio che il galvanometro può essere situato lontano dal focolare e possono così prestarsi alla registrazione meccanica.

I pirometri termo-elettrici si fondano sulla determinazione della F. E. M. generata da una coppia termo-elettrica esposta alla temperatura da misurare. Il galvanometro sarà ancora uno astatico, dei tipi sovraindicati ed in quanto alle coppie potrà scegliersi tra l'elemento Barus a Pt + Pt col 20 % d'iridio, o l'elemento Le Chatelier a Pt + Pt col 10 % di rodio. I fili sono saldati per fusione ossidrica. L'*European electrical instrument C°.* Newark fornisce l'apparato portatile del Schöntjes: la casa Keiser e Schmidt quello Le Chatelier che più facilmente può essere campionato dal Reichanstalt di Berlino. In essi si legge direttamente la corrente generata sopra un circuito di poca resistenza. Il metodo d'opposizione che s' impiega coi pirometri che fabbricano le Officine Galileo di Firenze ci sembra preferibile. Esso consiste nel determinare la porzione di una F. E. M. fissa (data da una pila costante) che occorre introdurre in circuito per bilanciare esattamente, attraverso un reostato ed un galvanometro molto sensibile, quella data dalla coppia termo-elettrica.

Alla determinazione delle temperature delle fumarole questi metodi provvedono a sufficienza e proseguiti per un certo tempo, ed associati a sistematiche determinazioni della quantità degli aeriformi svolta nell'unità di tempo in m. c. quali si possono effettuare con un contatore portatile, permetteranno forse, e sia lecito sperarlo, di argomentare qualchecosa sull'andamento delle tensioni interne del vulcano.

2) *Determinazione delle temperature delle lave e delle scorie.* Quando la temperatura delle deiezioni vulcaniche sarà così alta da impartire loro l'incandescenza, e quando le condizioni sotto cui quelle si possono osservare soddisfano alla legge di Lambert, crediamo sia meglio ricorrere ai *pirometri a radiazione.*

La formazione di un apparato eruttivo dà l'aspetto di un vasto campo in fiamme, dominato da riflessi rossastri. Le lave vi hanno in generale un color rosso vivo, qualche volta arrivano ad un' incandescenza abbagliante e si presentano di color bianco argenteo.

Il calore che emanano è tale che, a una distanza minore di 10 metri, non si può resistere a star loro dinnanzi. Le radiazioni termiche, nelle loro vicinanze, attivano i bolometri; le radiazioni ottiche affettano anche da lontano i fotometri e si può arrivare cogli uni e cogli altri, a conoscere la tem-

peratura della sorgente incandescente, perchè per le sostanze che si possono considerare nere [1], corrono tra le radiazioni ottiche e le termiche delle relazioni note.

Questi metodi *fotometrici* e *bolometrici*, si suddividono alla lor volta in *metodi a superficie* ed in *metodi spettrali.*

L'occhio esercitato, in prima approssimazione può scindere l'incandescenza delle lave nelle 10 tonalità convenzionali, dal rosso nascente al bianco splendente. Pouillet determinò la temperatura corrispondente alla prima tinta in 525°; e per le altre successivamente: 700°, 800°, 900°,... 1500°.

Col *fotometro a superficie* (tipi Le Chatelier, Holborn e Kurlbaum, Weber, ecc.) si farà variare l'intensità della lampada campione fino a ridurla eguale a quella che avrà la lava incandescente. Questa lampada sta nel foco dell'obbiettivo di un cannocchiale attraverso al quale giunge anche la luce emessa dalla lava. L'osservatore, attraverso l'oculare, vede sovrapporsi i due bagliori e li dovrà rendere uguali con metodi acconci, per es., variando le resistenze del circuito elettrico della pila [2]. Si istituiranno allora misure relative di intensità di luce prodotte dalle radiazioni ottiche della lampada e da quelle di un corpo nero riscaldato a nota temperatura.

Antesignane sono le esperienze del Rossetti colla pila Melloni. Ancora servirebbero egregiamente alle determinazioni di temperatura delle lave. In uso è però oggi il *bolometro a superficie*, tipo Wilson-Gray, al quale si applica la legge di Stefan sull'energia totale emessa da un corpo assolutamente nero. La legge si esprime colla relazione:

$$\int_0^\infty E(\lambda T) d\lambda = CT^4$$

e vale fino a 1500°. L'apparecchio consiste in un cannocchiale ad obbiettivo di spato fluoro. Nel fuoco di esso obbiettivo le cose sono così disposte che la saldatura di un termo-elemento ferro-costantana fà da radiomicrometro. Si eseguiscono misure relative di intensità di corrente, prodotte dalle radiazioni della lava vicina e da quelle di un corpo nero a nota temperatura.

Tra i *fotometri spettrali*, quello di Warner e Paschen funziona da pirometro. Questo apparato lascia solo entrare raggi entro dati limiti di lunghezza di onda. Se E_0 è l'intensità luminosa di una lampadina da 6 Volta

[1] E la lava si trova in queste condizioni: ha cioè per moderate temperature un coefficiente d'emissione prossimo all'unità.

[2] Un artificio permette di operare anche alle grandi distanze alle quali il campo apparente della lava incandescente non arriva ad interessare l' intero campo visivo del cannocchiale. Consiste nel creare attorno all'immagine della lava una luminosità artificiale di splendore intrinseco eguale a quello della lava stessa.

di cui si conosco la temperatura T, esso fotometro dà il rapporto $\frac{E}{E_0}$, E essendo l'intensità luminosa dei raggi a data lunghezza d'onda dei prodotti vulcanici incandescenti. La temperatura T si potrà ricavare dalla formola di irradiazione:

$$\lg \frac{E}{E_0} = \frac{c}{\lambda}\left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T}\right)$$

ove le T indicano temperature assolute, c è una costante. Per temperature altissime si prenderà per luce campione un disco di vetro smerigliato, illumiminato a distanza fissa da una lampada ad amilacetato [1].

Infine nel *bolometro spettrale* per determinare la temperatura ci si vale della nota relazione:

$$\lambda_m T = \text{costante},$$

λ_m è la lunghezza d'onda a cui nello spettro corrisponde il massimo d'intensità termica. Il valore di T risente dell'incertezza della costante, la quale fu trovata oscillare tra i due valori 2940° pei corpi assolutamente neri e 2626° pel platino.

Con questi metodi a radiazione si potrà studiare quel fattore principale del dinamismo delle lave che è la temperatura fino ai suoi valori più alti. Le osservazioni proseguite durante il periodo del raffreddamento potranno dare anche il coefficiente di conducibilità calorifica esterna delle lave *in sito*.

[1] Anche il *fotometro spettrale* del Fery funziona da pirometro d'assorbimento. Tra larghi limiti di λ, l'intensità ha l'espressione:

$$J = Ae^{-\frac{a}{T}}$$

Mediante un mezzo assorbente, di solito mediante delle lastre cuneiformi più o meno trasparenti e dello spessore variabile x, si riduce lo splendore delle lave eguale a quello i della sorgente di confronto. Sarà:

$$i = Je^{-bx}$$

b essendo il coefficiente di assorbimento di quelle lastre. Dalle due formule ora scritte risulta la terza:

$$x = p - \frac{q}{T}$$

p e q sono fattori di proporzionalità che, analogamente a quanto si fa cogli altri pirometri a radiazione, si determineranno empiricamente valendosi dell'irradiazione di un corpo nero la cui temperatura si misura a parte. Conosciute queste costanti, e noto x, si potrà ricavare il T.

Chimica — *Casi limite fra polimorfismo ed isomeria* [1]. Nota di R. Ciusa e M. Padoa, presentata dal Socio G. Ciamician.

Recentemente vennero preparate varie sostanze contenenti un doppio legame — CH : N — le quali si presentano sotto due forme facilmente trasformabili l'una nell'altra, e per le quali si ricorse ai più delicati criterî proposti finora per distinguere se si tratti di casi di polimorfismo o di isomeria. Per alcune di queste sostanze, malgrado ogni considerazione, permangono a nostro avviso dei dubbî sulla natura del fenomeno; e poichè noi stessi abbiamo potuto osservare casi nei quali tali dubbî sono ancor più fondati, così reputiamo utile esporre qui alcune considerazioni d'indole generale che non crediamo prive di interesse. Anzitutto però vogliamo dire quali sono le particolarità delle sostanze da noi preparate.

1. *Metilfenilidrazone della* m-*nitrobenzaldeide.* — Si ottiene mescolando, a caldo, soluzioni alcooliche equimolecolari di metilfenilidrazina e *m*-nitrobenzaldeide, sotto forma di aghi rossi. Se però si cristallizza il composto così ottenuto dall'alcool bollente, esso si trasforma in una modificazione gialla, che all'analisi dà dei numeri corrispondenti a quelli richiesti pel metilfenilidrazone dell'aldeide *m*-nitrobenzoica.

$C_6H_5N . N : CH . C_6H_4NO_2$	Calc.	C : 65,88 ; H : 5,09 ; N : 16,47
CH_3	Trovato	C : 65,32 ; H : 5,36 ; N : 16,37

La forma rossa dà pure gli stessi numeri:

Calcolato	Trovato
N : 16,47	N : 16,62

Il peso molecolare fu determinato sciogliendo la forma gialla in benzolo:

Concentrazioni	Abbassamenti	Pesi molecolari	(Calcolato 255)
0,282	0,055	256	
0,988	0,195	261	
1,974	0,295	257	

Ritenemmo inutile fare una determinazione del peso molecolare della forma rossa, perchè, per evaporazione della soluzione benzolica della forma gialla, si ottiene appunto la modificazione rossa.

La modificazione gialla, *come la rossa*, fonde alla temperatura di 120-125°. Una miscela delle due forme, fonde alla medesima temperatura; se il liquido di fusione si lascia raffreddare si ha la forma rossa.

[1] Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica generale della R. Università di Bologna.

Le soluzioni della forma gialla, fortemente raffreddate, depositano cristalli rossi, così pure per aggiunta di acqua fredda alle soluzioni alcooliche calde; si depositano cristalli rossi aggiungendo alla soluzione alcoolica delle due forme germi rossi. Certi solventi, come cloroformio e benzolo, trasformano la forma gialla in rossa (1). Il miglior modo per avere la forma rossa dalla gialla è quello di aggiungere etere alla soluzione satura della forma gialla in cloroformio.

La modificazione rossa passa alla gialla: 1) facendola bollire per un certo tempo con alcool o con etere acetico; 2) aggiungendo alla soluzione alcoolica calda un germe della forma gialla; 3) lasciandola a sè, meglio se immersa nell'acqua o nell'alcool. La luce non sembra abbia azione.

Se si fonde la forma gialla e si raffredda fortemente (a 0°), si forma una massa vetrosa; lasciata riscaldare lentamente, questa dà cristalli in gran prevalenza rossi, ma anche germi gialli. Rimanendo a temperatura ordinaria (20-25°) la massa diventa gialla in 3 giorni circa. Notevole il fatto che è necessario un contatto intimo fra germi gialli e cristalli rossi, affinchè la massa si trasformi. Cristalli rossi con germi gialli, mescolati in un mortaio, non si trasformano che dopo lunghissimo tempo.

Nelle soluzioni delle due forme non è possibile osservare alcuna differenza, anche subito dopo preparate, non solo nell'aspetto, ma anche coll'aiuto dello spettroscopio.

I due prodotti si addizionano ambedue al cloruro di picrile (2) per dare una medesima sostanza, fortemente dissociata anche in soluzione alcoolica concentrata; in questa maniera si ottiene sempre la forma rossa.

2. *Metilfenilidrazone della* p-*nitrobenzaldeide*. — Si prepara come il precedente; si separa rosso in principio, subito dopo giallo. Le due forme fondono entrambe a 130°:

	Calcolato	Trovato
$C_6H_5N(CH_3) . N : CH . C_6H_4 . NO_2$	N % 16,47	N % 16,65

(1) Questo contegno delle due forme rispetto ai solventi ricorda assai da vicino il contegno degli idrazoni delle nitroaldeidi di E. Bamberger e O. Schmidt. Secondo questi autori dei solventi

i primi tre trasformano la forma β nella α; gli ultimi due invece trasformano la forma α nella β (Berichte *34*, 2001). È bene ricordare anche che, per le classiche ricerche di Claisen (Ann. *291*, 30), di Wislicenus (Ann. *291*, 179) e di Hantzsch (Berichte, *29*, 2256) sulla tautomeria, questi solventi nello stesso ordine hanno un'influenza notevole nella trasformazione di una forma tautomera nell'altra.

(2) R. Ciusa, questi Rendiconti, vol. XVIII, II, 101.

Svaporando rapidamente la soluzione benzolica della forma gialla si ottiene la forma rossa che però rapidamente si trasforma nella gialla. Per fusione e raffreddamento rapido, si hanno cristalli rossi i quali si trasformano lentissimamente nei gialli, purchè vi sia contatto intimo. Il passaggio nel colore fra le due forme è meno netto che nel caso precedente.

3. Il *metilfenilidrazone dell'o-nitrobenzaldeide* si ottiene allo stesso modo, fonde a 90° e non si può avere altro che in una modificazione rossa.

	Calcolato	Trovato
$C_6H_5N(CH_3).N:CH.C_6H_4.NO_2$	N % 16,47	N % 16,50

Vogliamo far notare ora che si riscontra un passaggio graduale fra i tre composti nella stabilità della forma rossa: infatti l'*o*-derivato esiste nella sola forma rossa; il meta-derivato dà anche la modificazione gialla, che è la più stabile; il para-derivato esiste pure nelle due modificazioni gialla e rossa, ma quest'ultima è instabilissima a meno che non la si tenga in condizioni speciali (1).

Per ultimo vogliamo ricordare qui che il *p*-nitrofenilidrazone dell'aldeide *m*-nitroanisica (2) è giallo quando è perfettamente asciutto, e rosso all'aria umida; ed assume tale colore appena tolto dall'essiccatore. Riscaldato a 120° ridiventa giallo; riscaldato sotto acqua rimane rosso.

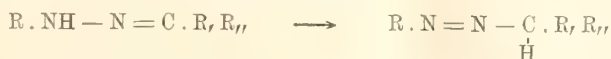
Quali sono le conseguenze teoretiche che si possono ricavare dalla conoscenza di questi fatti? A nostro avviso esse consistono in questo: che non possono sussistere fra polimorfismo e isomeria delle distinzioni così nette come varî autori si sono finora adoperati a mettere in evidenza. La conoscenza di nuove sostanze tende sempre più a cancellare quella distinzione: esaminiamo infatti il caso del metilfenilidrazone della *m*-nitrobenzaldeide alla stregua dei criterî suggeriti finora per distinguere polimorfismo e isomeria (3).

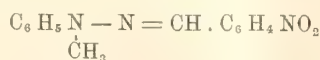
(1) Questi tre idrazoni erano stati già preparati da H. Labhart e R. V. Zembrzusky: il *p*-, ed il *m*-derivato (p. f. risp. 132° e 112°) sono stati descritti come formati da cristalli rossi; l'*o*-derivato (p. f. 77°) come intensamente colorato in rosso. Berichte *32*, 3060.

Il *m*-derivato è stato anche preparato da E. Bamberger e W. Pemsel per studiarne il contegno nella nitrosazione e descritto come un corpo rosso-arancio (p. f. 112-113°). Berichte, *36*, 373.

(2) R. Ciusa, questi Rendiconti, XV, II, 726.

(3) Ci sembra pressochè inutile fare osservare che non si può parlare di trasformazione della forma idrazonica nella forma azoica:

$$R.NH-N=C.R'R'' \longrightarrow R.N=N-C(H).R'R''$$

pel fatto che nei nostri idrazoni manca l'idrogeno mobile:

$$C_6H_5N(CH_3)-N=CH.C_6H_4NO_2$$

1. Secondo Bruni ([1]), applicando la regola delle fasi, si devono esaminare i punti di fusione delle miscele delle due forme. Vi sarebbe polimorfismo nel caso che le miscele dessero un punto di fusione unico, proprio di una delle due forme; isomeria se i punti di fusione fossero diversi da quelli dei componenti.

Orbene, nel nostro caso, non solo l'una delle forme si trasforma a contatto dell'altra (possibilità che era anche stata preveduta dal Bruni), ma i punti di fusione sono identici per ambedue e per le miscele. In un altro caso, osservato da Manchot e Furlong ([2]) e in altri ancora in cui si ammette l'isomeria, si avrebbe un punto di fusione unico per tutte le miscele perchè, pure avendo punti di fusione diversi, i due componenti si trasformano l'uno a contatto dell'altro.

2. Secondo Wegscheider ([3]) la distinzione è necessaria, benchè non chiara, e si basa sui seguenti criterî:

a) Diversità dei liquidi di fusione o dei vapori delle due modificazioni indica isomeria.

Nei due casi da noi descritti i liquidi di fusione sono identici, come pure le soluzioni; così avviene pure in un caso osservato da Anselmino ([4]), in cui è ammessa l'isomeria.

Riguardo alla diversità dei liquidi di fusione non ci pare inutile richiamare alcuni fatti noti, che ci sembrano dimostrare che anche in casi in cui si ammette il polimorfismo tale diversità può sussistere; inoltre un medesimo corpo cristallino può aversi da liquidi di fusione fra i quali si deve ammettere una diversità.

Infatti sono noti dei casi in cui soprariscaldando un liquido, o distillandolo, si può avere una forma cristallina piuttosto che un'altra ([5]).

Per le due forme dell'*o*-nitrotoluolo, Ostromisslenski (l. c.) ammette una speciale isomeria, benchè esse presentino tutti i caratteri di modificazioni polimorfe. Nei liquidi di fusione l'A. citato non riuscì ad osservare diversità alcuna; pure bisogna pensare che qualche carattere che ci sfugge, li distingua, potendosi da essi ottenere forme cristalline distinte.

Analoghi fenomeni presentano, secondo lo stesso autore, i seguenti corpi: *o*-clorotoluolo, *o*-toluidina, *o*-clorofenolo, *o*-bromotoluolo.

Tutti questi casi di dimorfismo verrebbero, come si è detto, spiegati ricorrendo ad una speciale isomeria; e qui si manifesta la tendenza a vedere delle relazioni fra la costituzione chimica e la forma cristallina: senza volere ora addentrarci a discutere più a fondo di questo argomento vogliamo

([1]) Gazz. Chim. Italiana, 1903, I, 100.

([2]) Berichte, XLII, 3030.

([3]) Monatshefte, 1901, I, 334.

([4]) Berichte, XL, 3394.

([5]) Ostromisslenski, Zeitschrift für Physikalische Chemie, LVII, 341.

far notare che non vi sarebbe motivo di ragionare diversamente pei seguenti meta-derivati che sono dimorfi: resorcina, *m*-cloronitrobenzolo, *m*-dinitrobenzolo, *m*-bromonitrobenzolo; e così forse per altre serie di sostanze.

Nelle misure della velocità di cristallizzazione, si sono trovati dei casi in cui essa varia per ripetute fusioni, senza che ciò si possa attribuire ad alterazioni. Così, secondo Friedländer e Tammann ([1]), la velocità di cristallizzazione dell'anidride ftalica aumenta con successive fusioni, fino ad uu massimo; secondo Bruni e Padoa ([2]), pel *m*-cloronitrobenzolo si ha una diminuzione dopo ripetute fusioni, poi un aumento quando il corpo venga lasciato a sè per un certo tempo: ciò dimostra che quella diminuzione non era dovuta ad alterazione. Uno di noi ([3]) ha trovato che la velocità di cristallizzazione di certe soluzioni solide (miscele di *m*-bromonitro- e di *m*-cloronitrobenzolo; di *m*-bromonitro- e *m*-dinitrobenzolo) aumenta assai dopo un certo tempo dalla preparazione delle miscele.

b) Diversità dei derivati ottenuti dalle due forme, indica isomeria. Senonchè vi può essere isomeria anche quando i derivati sono identici, per la labilità di una delle forme.

c) La trasformabilità delle forme solide, escludendo solventi, sebbene prevalga nei casi di polimorfismo, si può notare, anche secondo Wegscheider, pure in casi di isomeria.

d) Vi è isomeria se la forma stabile vicino al punto di fusione ha il punto di fusione più basso. Nei due casi da noi descritti questo criterio non ha valore; così pure nel caso di Manchot e Furlong (l. c.) e forse in altri ancora.

e) Vi è isomeria se la modificazione più stabile è la più solubile o ha la tensione di vapore più grande. Nel primo dei casi da noi descritti la solubilità è identica per le due forme; nel secondo la labilità della forma rossa impedisce tali osservazioni.

f) Vi è isomeria probabile se le due forme forniscono i medesimi derivati con velocità molto diversa. Nel nostro caso non fu potuto osservare nulla di simile.

g) Se nelle soluzioni soprasature o nei liquidi soprafusi i germi cristallini delle due forme conducono allo stato d'equilibrio con velocità assai diverse, è probabile si tratti di isomeria. Nulla di tutto questo ci fu dato di osservare.

Dal complesso di questi raffronti non si ricavano criterî decisivi per le nostre sostanze; senonchè il paragone con fatti somiglianti nei quali si dovrebbe ammettere isomeria, verificati in composti analoghi, parlerebbe piuttosto a favore di questa.

([1]) Ibidem, XXIV, 154.
([2]) Gazz. Chim. Ital., 1904, I, 15.
([3]) M. Padoa, questi Rendiconti, 1904, I, 333.

A complicare ancor più le cose in questo ordine di fatti, sopraggiunge ora la conoscenza delle sostanze fototrope; la estrema labilità delle modificazioni che la luce in esse produce, le strette relazioni che man mano vengono messe in rilievo fra struttura chimica e fototropia, la esistenza delle modificazioni soltanto allo stato solido, ed altri fatti ancora, costituiscono un insieme di caratteri fatti per assegnare a questi casi un posto intermedio fra il polimorfismo e l'isomeria.

Secondo noi non soltanto in questi casi, ma in molti altri ancora il fenomeno del polimorfismo si avvicina tanto all'isomeria e viceversa, che si può dire non esista un passaggio netto fra i due fenomeni; le relazioni fra struttura e le proprietà chimiche e fisiche sarebbero fino ad un certo punto dello stesso ordine: così la ricerca dei composti estremamente labili fra solvente e soluto è una prova della tendenza attuale a voler trovare i punti di contatto tra fenomeno fisico e fenomeno chimico, che nei casi estremi sono così profondamente differenti [1].

Chimica vegetale. — *Sul comportamento delle piante coi sali di litio* [2]. Nota di C. Ravenna e M. Zamorani, presentata dal Socio G. Ciamician.

I più autorevoli trattati di biochimica e di fisiologia vegetale sono concordi nell'affermare che il litio è un elemento fortemente tossico per le piante superiori [3]. Ciò risulterebbe segnatamente dalle vecchie esperienze di Nobbe [4] e da quelle ulteriori di Gaunersdorfer [5]. È stato però osservato che i sali di questo metallo, usati in tenui dosi, possono riuscire utili alle piante agendo come stimolanti [6], ed inoltre che l'analisi spettrale rivela la presenza di litio in un numero considerevole di vegetali [7].

Mentre, qualche tempo fa, eravamo occupati in una ricerca sulle ceneri di tabacco, avemmo occasione di verificare che nelle foglie di esso, il litio è

[1] Avevamo già scritto questa Nota, quando comparve nell'ultimo fascicolo del Berichte, pag. 4527, una Nota di A. Fock, intitolata: *Polimorfismo e isomeria*, nella quale sono svolte considerazioni che vengono ad avvalorare il nostro modo di vedere. Ci riserbiamo di ritornare prossimamente sull'argomento.

[2] Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica agraria della R. Università di Bologna.

[3] Czapek, *Biochemie der Pflanzen*, vol. II, pp. 843 e 846 (1905); Pfeffer, *Pflanzenphysiologie*, 2ª ediz., vol. I, pp. 423-424 (1897).

[4] Landw. Versuchstat. *13*, 399 (1871); Czapek, loc. cit.

[5] Landw. Versuchstat. *34*, 175 (1887); Czapek, loc. cit.

[6] Loew, Nagaoka, Aso ed altri, vedi ref. Bull. tecnico del R. Ist. sper. di Scafati, 1904 e 1905.

[7] E. Tschermak, Biedermanns Central-Blatt, *29*, 645 (1900).

contenuto in quantità tale, da essere marcatamente svelata mediante la colorazione della fiamma. Ci venne allora il dubbio che l'elemento in questione non dovesse avere, almeno per quella pianta, un'azione tanto nociva, ed istituimmo alcune esperienze per vedere quale fondamento avesse la nostra supposizione.

Facemmo la coltura di alcune piante di tabacco (Kentucky) in soluzioni acquose, ed eseguimmo tre serie di esperienze: la prima, con soluzione completa, senza litio (testimone); la seconda, con soluzione completa, a cui era stato aggiunto un sale di litio; la terza, in cui il litio sostituiva il potassio.

Le soluzioni adoperate per le tre serie contenevano rispettivamente per litro:

Prima serie		Seconda serie		Terza serie	
$Ca(NO_3)_2$,	gr. 1,00	$Ca(NO_3)_2$	gr. 1,00	$Ca(NO_3)_2$	gr. 1,00
KH_2PO_4	" 1,00	KH_2PO_4	" 1,00	$Ca(H_2PO_4)_2$	" 0,60
$(NH_4)_2SO_4$	" 0,25	$(NH_4)_2SO_4$	" 0,25	$(NH_4)_2SO_4$	" 0,25
$MgSO_4$	" 0,20	$MgSO_4$	" 0,20	$MgSO_4$	" 0,20
$FeSO_4$	" 0,10	$FeSO_4$	" 0,10	$FeSO_4$	" 0,10
$MnCl_3$	" 0,10	$MnCl_3$	" 0,10	$MnCl_3$	" 0,10
$CaCO_3$	" 1,00	$CaCO_3$	" 1,00	$CaCO_3$	" 1,00
$ZnCl_2$	traccie	Li_2SO_4	" 2,00	Li_2SO_4	" 2,00
		$ZnCl_2$	traccie	$ZnCl_2$	traccie

La coltura fu iniziata in giugno ed al principio tutte le piante apparvero in ottime condizioni di vegetazione; lo sviluppo del sistema radicale fu assai abbondante in tutte e tre le serie. Verso la fine dello stesso mese, si cominciò però a notare nelle piante della seconda e della terza serie una tendenza ad assumere aspetto clorotico: le foglie si accartocciarono e divennero quasi bollose, tanto che disperavamo ormai di poterle mantenere ulteriormente in vita dati i manifesti segni di sofferenza. Trascorso tale periodo di crisi, invece, tutte le piante ripresero il bel colore verde; ma mentre quelle della terza serie non si svilupparono ulteriormente, evidentemente per la mancanza di potassio, quelle della seconda ripresero normalmente la vegetazione e, scomparsi completamente i fenomeni di ripiegatura e bollosità del parenchima fogliare, raggiunsero in breve lo stato di vegetazione relativamente florido (dato il mezzo di coltura) delle piante testimonî.

Alla fine di agosto, le piante della seconda serie, avevano completato normalmente, come i testimonî, il loro ciclo vegetativo; quelle della terza. per la ragione anzidetta, si mantennero in uno stato di vegetazione stazionario, ma le foglie rimasero sempre verdi e turgide. A quest'epoca, le piante vennero tolte dalle soluzioni, pesate, seccate e incenerite.

Si ottennero i seguenti risultati:

		1ª serie	2ª serie	3ª serie
Numero delle piante		3	3	3
Peso delle piante allo stato verde .	gr.	178,0	81,5	55,0
Peso delle piante allo stato secco .	"	23,6	15,7	7,0
Peso delle ceneri	"	3,0950	2,2412	1,3670
Cenere, per 100 di sost. secca . . .		13,11	14,27	19,53

Era nostra intenzione di dosare il litio contenuto nelle piante trattate coll'elemento studiato, ed inoltre di determinare la quantità dello stesso corpo nelle foglie di individui sviluppatisi normalmente nel terreno. Per questa ultima analisi si adoperarono gr. 39,8 di foglie secche, da cui si ottennero gr. 5,0136 di cenere. Disgraziatamente l'analisi delle ceneri della seconda serie andò perduta; ci siamo quindi dovuti limitare agli altri due dosaggi.

La determinazione fu eseguita secondo il metodo di Gooch ([1]) che si basa sulla separazione del cloruro di litio dai cloruri di potassio e di sodio, per mezzo dell'alcool amilico. Il litio si pesa poi allo stato di solfato.

I risultati ottenuti furono i seguenti:

Per le piante della terza serie:

Gr. 1,3670 di cenere, diedero gr. 0,1642 di Li_2SO_4.

In 100 parti di cenere	Li trovato	1,53
In 100 parti di sostanza secca . . .		0,30

Per le piante cresciute in terreno normale:

Gr. 5,0136 di cenere, diedero gr. 0,0231 di Li_2SO_4.

In 100 parti di cenere	Li trovato	0,06
In 100 parti di sostanza secca . . .		0,007

L'esame dei risultati di queste esperienze, ci porta dunque alla conclusione che, per il tabacco, il litio non è elemento molto velenoso. La quantità di litio adoperata nella soluzione è infatti abbastanza elevata; circa uguale alla quantità di potassio che si adopera nei comuni liquidi nutritivi. Ciò malgrado, le piante che avevano a disposizione tutti gli elementi necessarî, sebbene abbiano risentito qualche danno per la presenza del litio, come ci indica il peso allo stato verde e secco, pure poterono giungere, nor-

([1]) Vedi Treadwell, *Lehrbuch der analitischen Chemie*, vol. II, pag. 42 (1902).

malmente, a fioritura e fruttificazione. La determinazione nelle piante della terza serie ci indica poi che il litio può venire assorbito, senza esercitare una azione fortemente tossica, in misura abbastanza elevata. Infatti, se le piante non poterono svilupparsi per l'assenza di un elemento a loro indispensabile, pure si mantennero, per lungo periodo di tempo, in uno stato di piena vitalità.

I risultati ottenuti, ci hanno incoraggiato a tentare l'esperienza su altre piante. Abbiamo prescelto ancora una solanacea, la patata; poi il fagiolo comune e l'avena.

Per le prove colle patate, abbiamo inoculato nei tuberi un grammo di solfato di litio, praticando una ferita che veniva poi richiusa con paraffina. In una seconda serie abbiamo inoculato soltanto gr. 0,50 di sostanza; in una terza, gr. 0,25; in una quarta, gr. 0,125; e finalmente nell'ultima, soltanto traccie. I tuberi vennero piantati in vasi contenenti esclusivamente sabbia quarzosa e inaffiati periodicamente con acqua. Alcuni tuberi, usati per testimonî, furono inoculati con glucosio, perchè le condizioni di esperienza fossero simili.

La piantagione fu eseguita il 25 luglio ed i primi germogli comparvero, per le piante trattate col litio, il 20 agosto, con anticipazione di sei giorni sui testimonî. Lo sviluppo rigoglioso ed il compimento regolare del ciclo vegetativo, ci dimostrarono che neppure in questo caso il litio ebbe ad esercitare alcuna azione venefica.

Contemporaneamente alla esperienza ora descritta, eseguimmo quella coll'avena ed i fagioli, che furono pure seminati in vasi contenenti sabbia quarzosa; alcune piante si inaffiarono, una volta per settimana, con soluzione nutritiva, contenente uno e mezzo per mille di solfato di litio; altre (testimonî) con soluzioni prive di questo corpo.

L'esperienza cominciò ai primi di agosto. La germinazione avvenne regolarmente per l'una e l'altra pianta sebbene il trattamento col litio fosse cominciato al momento della semina.

Per i fagioli, però, dopo un periodo di 32 giorni, si cominciò a notare un deperimento negli individui a cui era stato somministrato il solfato di litio ed in breve le piante si seccarono. Bisogna notare però che si era già inaffiato quattro volte colla soluzione ed in modo che il liquido versato fosse tutto trattenuto dal terreno; il che portava un forte aumento di concentrazione.

Per l'avena, i risultati furono simili a quelli ottenuti coi fagioli; soltanto il deperimento cominciò due mesi dopo la semina, quando cioè la soluzione di solfato di litio era, nel terreno, assai più concentrata che nell'esperienza precedente. Questa pianta fu quindi assai più resistente verso il litio, che i fagioli.

Avevamo intenzione di eseguire, tanto per i fagioli, che per l'avena, delle esperienze in soluzione acquosa, analogamente a quelle fatte per il

tabacco; ma la stagione ormai inoltrata non ci permise di condurle a termine.

Risulta, ad ogni modo, che per le due solanacee sperimentate, il litio non ebbe azione marcatamente nociva; esso invece danneggiò la vegetazione dei fagioli e dell'avena; ma probabilmente per la sua presenza in quantità elevata.

Continueremo questa ricerca anche per vedere, se almeno in parte, il litio possa eventualmente sostituire il potassio nella nutrizione delle piante.

Mineralogia. — *Su un notevole cristallo di scheelite di Traversella* [1]. Nota del dott. Aurelio Serra, presentata dal Socio G. Struever.

Nella sua monografia della scheelite, il prof. Max Bauer [2] notava come tra le scheeliti delle molte località fino allora studiate, solo quella di Traversella presentava come forma costantemente ed assolutamente predominante la bipiramide }111{, mentre in tutte le altre la forma che determinava l'*habitus* cristallografico era la bipiramide di seconda specie }101{. Gli studî posteriori hanno fatto conoscere qualche altro giacimento nel quale la scheelite, come a Traversella, offre come dominante }111{: così Dana [3] fece conoscere quella di Turnbull Co., Cathrein [4] quella del monte Mulat, Pelloux [5] del Sempione, Wada [6] di alcune località giapponesi.

Per la scheelite di Traversella i recenti lavori del dott. Colomba [7] e del prof. Zambonini [8] non hanno potuto che confermare, per quanto si riferisce al predominio di }111{, le antiche osservazioni del prof. Bauer: Zambonini, anzi, stabilì che su 306 cristalli, }111{ si presenta isolata in ben 205 e che }101{, quando esiste, ha sempre facce piccole ed anzi in generale non presenta tutte le sue otto facce, ma un numero limitato, sovente soltanto una o due.

[1] Lavoro eseguito nell'Istituto Mineralogico della R. Università di Sassari.

[2] *Krystallographische Untersuchung des Scheelits.* Jahresheft. Württ. Naturwiss. Gesellsch. 1871.

[3] *System of Mineralogy,* 1892, pag. 986, fig. 2.

[4] *Ueber einige Mineralvorkommen bei Predazzo* ecc. Zeitschr. f. Kryst. 1883, 8, 220.

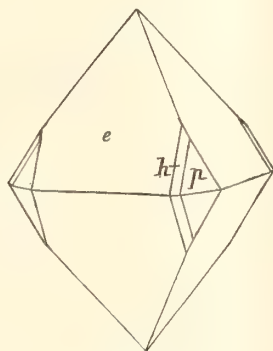
[5] *Scheelite ed altri minerali rinvenuti in una roccia proveniente dal traforo del Sempione.* Boll. del Naturalista, XXI (1901).

[6] Pogg. Ann. (1859), CVII, pag. 279.

[7] *Mineralien Japans (englisch von T. Ogawa, Tokyo 1904, 144 SS. und 30 Taf).* Zeitschrift für Kryst. 1907, pag. 286.

[8] *Sulla scheelite di Traversella.* Rend. R. Acc. Lincei, 1° sem. 1909, pp. 281-290.

Recentemente il prof. Zambonini ha avuto occasione di esaminare presso il prof. Pochettino un bel cristallo di scheelite di Traversella di *habitus* del tutto diverso da quello finora noto per i cristalli di quella località, ed egli gentilmente me ne ha affidato lo studio, del che vivamente lo ringrazio.

Il cristallo in questione ha il solito aspetto dei cristalli di Traversella, misura 1 cm. nella direzione dell'asse c, è di colore giallo-miele scuro in alcuni punti, un po' rossiccio in altri. Le misure goniometriche eseguite hanno dimostrato che le forme in esso esistenti sono $e\}101\{$, $p\}111\{$, $h\}313\{$, delle quali $\}101\{$ è di gran lunga la più estesa (fig.), al contrario di quanto finora è stato osservato a Traversella.

Come risulta dalla figura, il cristallo che si descrive ha l'*habitus* comune dei cristalli di scheelite di quasi tutte le località studiate di questo minerale. Le facce di $\}101\{$ sono profondamente striate parallelamente agli spigoli di combinazione con $\}111\{$ e permettono solo misure approssimative; io ho trovato:

$$(101):(10\bar{1}) = 66^\circ\,10'$$

mentre il valore teorico in base alla costante $c = 1{,}5356$ stabilita da Dauber [1] è $66^\circ\,9'$.

Nei cristalli ordinarî di Traversella, nei quali domina $\}111\{$ le facce di questa forma sono quasi sempre striate parallelamente agli spigoli di intersezione di $\}111\{$ e $\}101\{$ e, secondo Colomba, anche perpendicolarmente agli spigoli orizzontali di $\}111\{$. Nel cristallo di cui ci occupiamo, le facce di $\}111\{$ sono perfettamente piane e speculari e non mostrano sensibile striatura: presentano, invece, delle figure di corrosione naturali, triangolari analoghe a quelle osservate da Wada nella scheelite di Otomeraka e Kanayama.

[1] *Appunti sulla scheelite di Traversella.* Rend. R. Acc. Lincei, 1° sem. 1909, pp. 558-565.

Le misure eseguite, assai esatte, hanno dato:

$\{111\}:(11\bar{1}) = 49°30'$ 49° 27′ mis. 49° 28′ calc.

$\{313\}$ ha faccie di varia grandezza, ma sempre affatto subordinate, che hanno permesso delle buone misure:

$\{111\}:\{313\} = 23°57'$ 24° 22′ mis. 23° 55′ calc.

Come si vede, benchè le misure sieno buone e concordanti, la differenza tra esperienza e calcolo è considerevole: migliore accordo si avrebbe qualora si assumesse invece di $\{313\}$ il complicatissimo simbolo $\{35 . 12 . 35\}$.

Il cristallo descritto presenta un notevole interesse per il fatto che dimostra che nella formazione della scheelite di Traversella devono distinguersi diversi periodi: uno, che è quello di gran lunga più importante, nel quale le condizioni di formazione del minerale erano tali da determinare il predominio della bipiramide $\{111\}$; un altro, molto più limitato, nel quale si sono originati i cristalli come quello studiato, eccezionali per Traversella. I lavori nuovamente intrapresi nella miniera di Traversella permetteranno forse di scoprire l'esatta giacitura dei cristalli del tipo ricordato e di precisare le possibili differenze nella paragenesi rispetto al tipo usuale.

Nelle località che hanno fornito cristalli di scheelite con $\{111\}$ dominante, generalmente manca il tipo caratterizzato dal forte sviluppo di $\{101\}$: finora soltanto Wada aveva osservato nella scheelite di Sannatake, provincia di Bunzo, che mentre generalmente $\{111\}$ era più estesa di $\{101\}$, in qualche raro caso accadeva il contrario. Anche a Traversella viene ora per la prima volta accertata la promiscuità dei due tipi. Che il cristallo esaminato provenga effettivamente da Traversella, è fuori di ogni dubbio non solo per il suo aspetto, ma perchè il prof. Pochettino lo ebbe dal compianto prof. Alfonso Sella, il quale lo aveva tolto dalla collezione di suo padre, l'illustre Quintino Sella, che così bene conosceva il giacimento di Traversella.

Botanica. — *La partenocarpia nel Diospyros virginiana L.* Nota di B. Longo, presentata dal Socio R. Pirotta.

Nello scorso anno sopra diverse piante a fiori diclini dell'Orto Botanico di Siena feci l'esperimento d'impedire la impollinazione in alcuni loro fiori pistilliferi. Tra le piante sottoposte all'esperimento erano anche due esemplari pistilliferi di *Diospyros virginiana* L. di cui soltanto ad una dozzina di fiori (sei per ciascuna delle due piante) fu impedita la impollinazione. Con mia meraviglia tutti e dodici i fiori di detto *Diospyros* allegarono ugualmente bene come gli altri delle stesse due piante ai quali non era stata preclusa la impollinazione: durante l'estate i loro ovarii crebbero come quelli

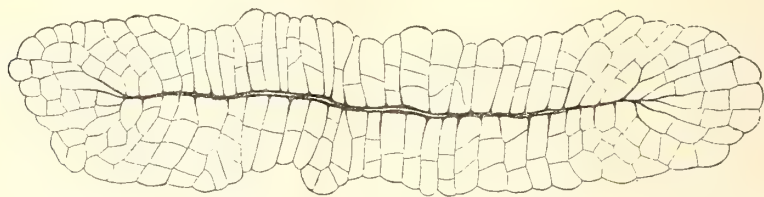
degli altri fiori e nell'autunno essi si erano trasformati in frutti che non si potevano distinguere dagli altri che si trovavano sulle stesse due piante; però, raccolti insieme con essi ed aperti, mentre quelli provenienti dai fiori impollinati contenevano grossi semi abboniti [1], nei suddetti dodici frutti mancavano del tutto i semi forniti di embrione ed endosperma ed al loro posto si trovavano soltanto delle laminette brune, coriacee — resti degli ovuli non fecondati. Contrariamente a quanto avevo supposto durante l'esperimento, non si trattava quindi nè di partenogenesi nè di apogamia nè di sviluppo avventizio dell'embrione, ma esclusivamente di quel fenomeno contraddistinto col nome di *partenocarpia*, ossia formazione senza impollinazione di frutti privi di semi o con semi sterili.

Ma volli fare l'esperimento ancora più in grande e fissare inoltre il materiale nei diversi stadî per studiarlo anche microscopicamente, tanto più che tutti e dodici i fiori sperimentati li avevo lasciati andare avanti fino alla maturazione dei frutti e soltanto avevo fissato del materiale proveniente dagli altri fiori fecondati. Quest'anno, infatti, dei *Diospyros* che si coltivano nell'Orto Botanico di Siena, all'infuori dei due esemplari pistilliferi di *Diospyros virginiana* L. che furono lasciati intatti, io feci scapitozzare tutti gli altri staminiferi. Di più mi assicurai che nei dintorni non si coltivassero altri esemplari staminiferi di *Diospyros*. Inoltre intorno all'esemplare più alto feci costruire un palco per poter visitare agevolmente i fiori, bastando allo scopo per l'altro, più basso, uno scaleo. Con grande pazienza furono esaminati tutti i fiori per accertarmi se eventualmente si avesse presenza di qualche stame; anzi per eccesso di scrupolo fu da me fissato, imparaffinato e sezionato qualche appendice che trovai sugli staminodi per vedere se mai vi si trovassero dei granelli di polline. Ma le ricerche furono sempre negative. Negative del pari furono le ricerche di granelli di polline sullo stimma e di tubetti pollinici nello stilo, nell'ovario e nell'ovulo. Eppure i fiori allegarono benissimo ed in questo autunno, come in quello dell'anno passato, gli ovarî si sono trasformati in frutti. Ebbene in tutti i frutti raccolti maturi (ben 497 [2]) io non ho trovato un solo seme abbonito ma in tutti, come nei dodici ricordati dell'anno scorso, delle laminette brune — resti degli ovuli non fecondati.

Ho fatto anche delle ricerche per vedere la differenza che correva negli ovuli da dopo l'antesi in poi in paragone col materiale proveniente dai fiori impollinati.

(1) Alla primavera di quest'anno parecchi di questi semi messi in terra hanno germinato.

(2) A questo numero bisogna aggiungere i giovani frutti fissati in diversi stadî per lo studio.

Gli ovuli del *Diospyros virginiana* L. sono anatropi, pendenti, col micropilo rivolto in su e provvisti di due spessi tegumenti. Sono percorsi da un fascio vascolare il quale non si arresta nè si sfiocca in corrispondenza della calaza, ma si spinge nel tegumento esterno fin al disotto del micropilo. La nucella è piccola ed a completo sviluppo dell'ovulo è già per la maggior parte riassorbita dal sacco embrionale, restando soltanto alla base una piccola porzione con le pareti lignificate. Il sacco embrionale viene così a trovarsi in contatto con la serie interna delle cellule del tegumento interno, le quali costituiscono il *tappeto* differenziandosi dalle rimanenti per essere ricche di contenuto plasmatico ed allungate radialmente. All'antesi nel sacco embrionale si osservano i due nuclei polari in contatto o, se fusi, con i nucleoli però distinti e l'apparato femmineo costituito dalle due sinergidi e dall'oosfera.

Sezione trasversale del tessuto proveniente dalla divisione della serie interna (tappeto) delle cellule del tegumento interno dopo il riassorbimento del sacco embrionale negli ovuli dei giovani frutti partenocarpici del *Diospyros virginiana* L. (Per semplicità sono state disegnate soltanto le pareti delle cellule. Da preparato colorato con Ematossilina Delafield e Sudan III. Ingr. 190).

Or bene, mentre gli ovuli fecondati si accrescono molto ed in essi si sviluppano normalmente l'embrione e l'endosperma, in quelli non fecondati, che pur si accrescono alquanto, gli elementi del sacco embrionale vanno a male. Inoltre, fatto che sorprende, in questi ovuli in cui il sacco embrionale va a male gli elementi del tappeto si dividono mediante pareti tangenziali ed in seguito a questa divisione le pareti interne cutinizzate delle cellule del tappeto vengono fra loro in contatto e si viene alla formazione di un tessuto che riempie il posto prima occupato dal sacco embrionale e che — come si vede bene tanto nelle sezioni trasversali (v. figura), come in quelle longitudinali — spicca in mezzo agli altri elementi andati a male del tegumento interno, tanto che ad una semplice osservazione superficiale si prenderebbe per tessuto endospermico!

Questo comportamento delle cellule del tappeto trova grande analogia con quel che si osserva in certe lesioni di organi vegetali, in cui, come è noto, le cellule circostanti a quelle lese si moltiplicano fino a produrre un tessuto che va ad otturare la ferita. La divisione del tappeto però è indipendente da qualsiasi azione esterna; essa è indotta dalla morte naturale

del sacco embrionale come ce lo prova il fatto che il tappeto presenta questo comportamento in quegli ovuli in cui per mancata fecondazione il sacco embrionale va a male.

Il *Diospyros virginiana* L. è dunque un'altra pianta partenocarpica ed è il secondo caso nel genere *Diospyros* essendo stata trovata la partenocarpia nel *Diospyros Kaki* L. f. tanto nel Giappone dal Tamari (1) come in Europa dal Wettstein (2).

Queste ricerche di partenocarpia nelle piante da frutto io credo che siano interessanti, oltre che dal punto di vista scientifico — avendo noi in questi casi il fatto anormale che la parete ovarica senza l'impulso della fecondazione e persino senza quello della impollinazione si trasforma in pericarpo —, anche da quello pratico giacchè quando noi sapremo ad es. quali piante, dioiche o ginodioche, sono partenocarpiche, noi potremo — con guadagno in economia ed in qualità del prodotto — coltivare esclusivamente gl'individui pistilliferi.

Patologia vegetale. — *Osservazioni sopra alcune malattie dell'olivo.* Nota di L. Petri, presentata dal Socio G. Cuboni.

I. *Nuova specie di Phyllosticta sulle foglie giovani dell'olivo.* — Nel luglio e nell'agosto di quest'anno (1909) sono pervenuti dai dintorni di Terni alla R. Stazione di Patologia vegetale dei campioni di rametti di olivo mostranti le foglie apicali col lembo più o meno profondamente deformato e cosparso di numerose macchie circolari di secco (fig. 1). Il diametro di queste macchie oscilla intorno al millimetro, presentano spesso un orlo ben distinto colorito in bruno, dato da una zona di sughero circolare che separa nettamente la parte alterata dal resto della lamina fogliare ancora sana. In alcune di queste macchie ho potuto osservare dei picnidi neri, sferoidali, piccolissimi, appartenenti a una *Phyllosticta* non ancora descritta. Questi organi di fruttificazione si formano in numero esiguo, soltanto 2 o 3 per ogni macchia. Le sezioni, eseguite attraverso a quelle zone di tessuto che presentano l'inizio dell'alterazione, mostrano già la presenza di un micelio ialino poco sviluppato, il quale origina molto tardi i picnidi sotto l'epidermide superiore. Il soggiorno delle foglie in camera umida non provoca la formazione dei picnidi nelle macchie che ne sono prive. Questo fatto si verifica per

(1) Tamari K., *A propos du fruit du Diospyros Kaki*. [In giapponese]. Bull. d. l. Soc. d'Agriculture du Japon, nn. 233-234, fév. et mars 1901, dal Ref. in Bot. Centralblatt, Bd. XCII (1903), pag. 533.

(2) Wettstein R. (v.), *Über Parthenokarpie bei Diospyros Kaki*. Osterreich. bot. Zeitschrift. Jahrg. 1908, n. 12.

altre specie di *Phyllosticta*, per le quali la formazione dei picnidi è determinata da condizioni speciali, difficilmente riproducibili artificialmente.

Anche la nervatura mediana delle foglie è spesso colpita. L'effetto immediato della penetrazione del micelio tanto nel lembo che nella nervatura è l'arresto di ogni ulteriore sviluppo dei tessuti invasi, da ciò viene l'irregolarità dell'accrescimento della foglia che diventa contorta, ondulata, a contorno sinuoso (fig. 1).

Gli attacchi di questa *Phyllosticta* si sono manifestati principalmente nei dintorni di Terni (Collescipoli, Colle dell'Oro, Piedimonte) in piante colpite dai geli primaverili, ma anche da altre parti dell'Italia centrale sono pervenuti rametti di olivo con le foglie giovani presentanti identiche alterazioni (provincia di Siena, dintorni di Frosinone).

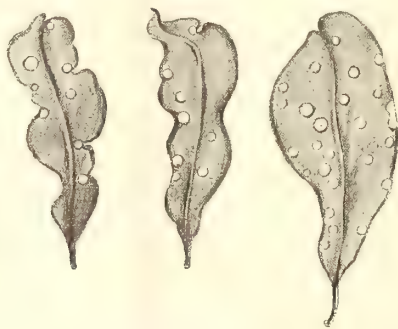



Fig. 1.

In un'altra Nota [1] ho già fatto conscere le alterazioni prodotti da una altra specie di *Phyllosticta*, dalla quale è ben facile riconoscere quella ora descritta, per il gran numero di macchie in una stessa foglia, per la forma e il piccolissimo diametro di quest'ultime.

I caratteri diagnostici della nuova specie possono essere riussunti come segue: *Phyllosticta Oleae* n. sp. — *Maculis amphigenis, circularibus, minutis* (1 mm. circ. diam.), *initio ochraceis, dein albescentibus, annulo fusco cinctis; pycnidiis epiphyllis, atris, globosis, punctiformibus, paucis, sparsis, 60-80 μ diam.; sporulis bacillaribus, hyalinis, μ 0.3-0,4 × 2,5-3.*

Hab. *in foliis vivis junioribus Oleae europeae pr. Terni.*

II. *Un caso di batteriosi delle olive.* — Nell'estate scorsa ho avuto l'occasione di esaminare delle olive, provenienti da Terni (Collescipoli), le quali mostravano, nel pericarpo, delle alterazioni profonde. Sulla superficie esterna, generalmente raggrinzita, si notavano delle macchie di forma irre-

[1] *Sul disseccamento delle foglie dell'olivo prodotto dalla Phyllosticta insulana* Mont. (Cfr. questi Rendiconti, vol. XVIII, 1909, pag. 620).

golare, brune, quasi nere. Per alcune di queste drupe potei accertare la presenza di profonde cavità lisigeniche ripiene di batteri. Questi cancri erano costantemente localizzati alla base delle olive lungo il percorso del cordone fibro-vascolare che dal peduncolo penetra nel mesocarpo.

L'inizio dell'infezione, forse prodotta da punture d'insetti, si verifica nelle cellule dell'epicarpo a pareti più sottili che sono ricoperte dal calice. Le grosse lacune internamente al mesocarpo si formano a spese delle cellule parenchimatiche e nelle olive ancora giovani anche molte cellule dello pseudo-endocarpo sono invase dai batteri e distrutte, giacchè ancora gli elementi sclerosi non costituiscono per intero questo tessuto.

Tagliando per metà un'oliva infetta da batteriosi si vede nella regione basale una materia mucillagginosa bianca far salienza sulla superficie del taglio. Esaminata al microscopio questa sostanza si mostra costituita da una colonia gelatinosa di batteri e da una grande quantità di cristalli aghiformi di ossalato calcico. Le sezioni microscopiche mostrano come a un certo periodo dello sviluppo della colonia batterica a spese delle cellule parenchimatiche, nell'interno della cavità, si accumulino numerosi cristalli di ossalato, disposti in direzione radiale, e uniformemente tappezzanti le pareti della cavità stessa.

I batteri sono molto piccoli (μ 1,2-1,5 $\times$ 0,6-0,7) brevi, quasi cocciformi, immobili. Non restano coloriti col metodo di Gram.

Uno degli effetti di questa batteriosi è la formazione di gomma nei vasi del legno, che si manifesta anche ad occhio nudo sul piano di sezione delle drupe attaccate, come una linea gialla segnante il limite fra pseudo-endocarpo e mesocarpo. Questa linea è appunto costituita dal reticolo dei fasci fibro-vasolari. I batteri sembra che non penetrino nei vasi come avviene invece nei casi assai rari di rogna delle olive. Io sono d'opinione che causa principale di questa batteriosi, come delle altre alterazioni del mesocarpo, dove non ho trovato nè funghi nè batteri, siano gli abbassamenti di temperatura che si sono verificati durante il primo periodo dello sviluppo delle olive. Nell'estate ventura cercherò di determinare sperimentalmente l'attendibilità di questa supposizione.

III. *Le alterazioni anatomiche prodotte dalla Pollinia Pollinii* (Costa) Targ. *sopra i rami dell'olivo.* — Sotto il nome di galle, tubercoli, sono indicati spesso nei trattati di entomologia agraria i follicoli della *Pollinia Pollinii*, fissati alla corteccia dei rami d'olivo; e ordinariamente la descrizione e le figure relative sono tali da lasciare nell'incertezza il lettore se le cosiddette galle o tubercoli sieno vere produzioni della pianta, formatesi sotto l'azione stimolante dell'insetto, o semplicemente una produzione del corpo di questo. Nella decorsa stagione sono pervenuti alla Stazione di Patologia vegetale dalla Liguria, Lago di Garda, Toscana, Umbria, Lazio, numerosi rami di olivo attaccati dalla *Pollinia*. Valendomi di questo abbon-

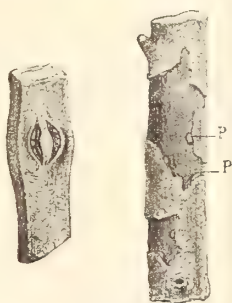
dante materiale ho voluto studiare le alterazioni istologiche che questa cocciniglia produce nei varî tessuti dei rami e delle foglie.

In seguito alle punture della *Pollinia* non si formano mai galle nè tubercoli nei quali l'insetto venga ad esser racchiuso. Il follicolo, voluminoso, che circonda il corpo della femmina matura, ha una superficie granulosa, spesso ricoperta da miceli bruni che si sviluppano anche sulla corteccia dei rami, in modo che l'aspetto esterno e il colore di questi follicoli sono simili a quelli della superficie corticale del ramo del quale sembrano essere una produzione.

Le alterazioni anatomiche che seguono alle punture della *Pollinia* si sommano spesso ai danni prodotti dal gelo e dal punteruolo (*Phleotribus Oleae*). Ordinariamente nell'Italia centrale e settentrionale sono le gelate tardive della primavera quelle che favoriscono l'attacco della cocciniglia, la quale in tal caso viene ad aggravarne notevolmente le conseguenze. Si possono distinguere quindi due sorta di alterazioni, quelle semplici, prodotte unicamente dalla *Pollinia* e quelle più complesse che derivano, oltre che dalle punture della cocciniglia, da un'alterazione precedente.

Le setole rostrali attraversano tutti i tessuti corticali, anche per una profondità di 700 μ, raggiungendo il cambio e generalmente il succhiamento avviene in corrispondenza dei punti d'affioramento dei raggi midollari. Nei rametti di quattro anni e più le setole rostrali riescono facilmente ad attraversare i due, tre e anche quattro anelli sclerenchimatici della corteccia, passando fra le lamelle mediane delle membrane ispessite. Un'abbondante secrezione viene a costituire una guaina continua, ialina ed elastica intorno alle setole, e nell'interno dei tessuti attraversati da quest'ultime si vede come un grosso cordone ondulato ripetutamente ramificato in vicinanza del cambio. Alla costituzione di questa guaina non prendono parte sostanze appartenenti al contenuto cellulare del tessuto corticale. Nel punto dove è fissato l'insetto tutti i tessuti indistintamente subiscono un rallentamento nello sviluppo e si forma una leggera depressione che si fa più marcata in seguito per una proliferazione del periderma e del collenchima, venendo a costituire un cercine intorno alla base del follicolo. I tessuti corticali e del cilindro centrale, che hanno subìto l'azione suggente della *Pollinia*, presentano più o meno presto dei gruppi di cellule necrosate, a contenuto e pareti ingiallite, i vasi del legno si riempiono di gomma e l'attività del cambio è arrestata in quel punto o varia l'ulteriore destino delle cellule neoformate, formandosi spesso del parenchima legnoso invece di elementi vasali e prosenchimatici. Il ramo attaccato subisce spesso in quel punto un appiattimento, come un principio di fasciazione. La penetrazione di miceli fungini nei tessuti alterati può determinare la formazione di piccoli cancri, spesso raggiungenti il legno. L'intervento di acari o di Poduridi che asportano le porzioni di tessuto necrosato scavandovi delle gallerie approfondi-

scono ed allargano la cavità, entro la quale possono venire a fissarsi le giovani larve della successiva generazione. Una condizione favorevolissima alla fissazione di questa cocciniglia sembra essere l'esistenza di anfrattuosità, di screpolature nella peridermide o di cavità più o meno profonde prodotte dalle cause più diverse.

Meno frequentemente la *Pollinia* produce alterazioni su rami ancora erbacei e sulle foglie. Le punture su questi organi in attivo accrescimento sono seguìte da un leggero rigonfiamento dovuto alla proliferazione del tessuto corticale e alla formazione abbondante di parenchima legnoso. Nella nervatura mediana delle foglie, sulla pagina inferiore, per le punture della *Pollinia* si formano pure leggeri ingrossamenti.

a Fig. 2. *b*

Ho detto come questa cocciniglia trovi nelle lesioni prodotte dal gelo e dal *Phleotribus* un substrato adatto alla sua vita parassitaria, è interessante vedere come l'alterazione iniziata dal freddo possa poi essere sfruttata dalla *Pollinia*. La figura 3 mostra, schematicamente, la sezione di un rametto di un anno colpito dal gelo, eseguita in corrispondenza del cancro rappresentato dalla figura 2 *a*. Le larve (p) si fissano nelle due screpolature che si sono formate nel parenchima corticale C. Mentre il fellogeno nei rametti normali si forma nel primo strato di cellule corticali poste immediatamente sotto l'epidermide, nei punti colpiti dal gelo la formazione della peridermide (P) avviene al disotto della zona di parenchima necrosato, e la produzione di cellule suberose è abbondantissima. È appunto per questa proliferazione della peridermide, del parenchima sottostante e del parenchima legnoso (Pl) che si forma un rigonfiamento ben visibile all'esterno. La parte del ramo che dà origine al cancro per alcuni caratteri diventa anatomicamente più adulta del rimanente, così le cellule sclerose (S) si formano in quella regione molto precocemente.

Il midollo (m) è interamente necrosato. Alcune di queste alterazioni sono dovute in parte alle punture della *Pollinia* come l'iperplasia dei tessuti corticali e la necrosi di molte cellule del parenchima amilifero profondo. La conseguenza ulteriore dell'attacco della cocciniglia su questi cancri super-

ficiali è quella di renderli assai più profondi o di estendere la disgregazione anche alla peridermide neoformata, provocando la formazione di successive screpolature longitudinali. Altre volte la disquamazione della peridermide iniziata dal freddo è notevolmente esagerata dalla *Pollinia*, fissandosi le larve sotto i lembi di tessuto suberoso già in parte staccati, e infiggendo le setole rostrali lungo la linea che limita il tessuto decorticato da quello ancora ricoperto dalla prima peridermide (fig. 2 *b*).

Nei tessuti limitanti l'interno delle gallerie del punteruolo in seguito alle punture della *Pollinia* avvengono complicate alterazioni, che ordina-

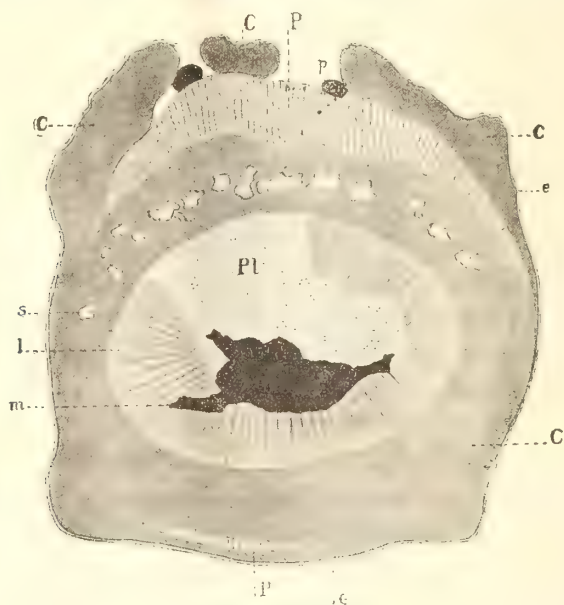



Fig. 3.

riamente sono delle iperplasie del parenchima corticale e dei tessuti fibrovascolari e che mi riserbo di descrivere in altro lavoro. In questa breve Nota era mio scopo soprattutto di far notare i rapporti che sussistono fra questo insetto e gli effetti dei geli invernali e di quelli tardivi i quali non solo preparano una superficie adatta alla fissazione della *Pollinia* ma modificano in tal modo l'attività fisiologica della pianta chè il grado di ricettività per questo insetto viene notevolmente aumentato. È certamente in relazione a questi fatti che gli attacchi della *Pollinia* sono assai frequenti negli oliveti sottoposti nell'inverno e nella primavera a temperature molto basse.

III. *Di un nuovo fungo parassita degli apici radicali dell'olivo.* — In una precedente Nota [1] ho già fatto conoscere il diverso sviluppo delle

[1] *Rapporto fra micotrofia e attività funzionale nell'olivo.* (Questi Rendiconti, vol. XVII, 1908, pag. 754).

radichette erbacee che gli olivi colpiti dalla « brusca » nel leccese presentano in confronto di quelli sani. Mentre in questi ultimi le radichette autotrofiche sono in grande numero ed a rapido accrescimento, nelle piante bruscate, invece, le radichette sono in prevalenza trasforrmate in micorize, quindi appariscono brevi, ad accrescimento limitatissimo, da cui deriva l'aspetto quasi coralloide delle fini terminazioni radicali di queste piante. Esaminando queste micorize sul finire della primavera o in autunno si trovano quasi del tutto annerite, e sotto al microscopio si presentano ricoperte da un intreccio fittissimo di ife brune che invadono tutto lo strato pilifero penetrando anche nell'interno dei peli assorbenti. In tali condizioni l'assorbimento di queste radi chette è quasi del tutto impedito e si comprende come gli olivi che presentano le radici così ridotte, si trovino in uno stato deplorevole di vegetazione. Le ricerche che ho eseguito per determinare la diffusione di questo fungo a micelio bruno, hanno dimostrato che esso si sviluppa principalmente sulle radici degli olivi soggetti alla brusca o che furono bruscati per il passato, che è raro negli oliveti in buone condizioni e che non sono mai stati attaccati da malattie. Fuori della provincia di Lecce ho ritrovato questo fungo in Sardegna (sulle radici degli olivi bruscati), nel Venafrano, nella Sabina.

Le provincie meridionali sembra che offrano a questo fungo le condizioni più favorevoli per il suo sviluppo: in Toscana e nelle provincie settentrionali per ora non l'ho trovato. Le concimazioni minerali, da quanto ho potuto osservare, non hanno un'azione efficace nel liberare gli olivi da questo parassita, che predilige gli apici trasformati in micorize. È per questo che gli olivi del meridionale, generalmente più poveri di radichette autotrofiche soffrono in grado maggiore degli attacchi di questo fungo. Nella Nota citata ho già accennato in quale rapporto stia la micotrofia con l'attività funzionale nell'olivo specialmente per ciò che riguarda la malattia della brusca.

Il micelio del nuovo micromicete è quasi completamente nero (atro-fuligineo), costituito da sottili ife ondulate, settate, spesso ramificate, le quali originano dei periteci che si elevano sulla superficie della radichetta invasa. Questi corpi di fruttificazione sono completamente opachi, neri, a forma di ampolla con collo più o meno lungo, terminato da un ostiolo indistinto. Il peridio è pseudoparenchimatico. Le dimensioni oscillano fra i 100 e i 215 μ di lunghezza per 60 e 90 μ di larghezza (cfr. fig. 4). Questi periteci sono sempre provvisti, alla base, di ife radiciformi, il resto del peridio è completamente glabro. Sono fragili, e si rompono facilmente per la pressione del vetrino coprioggetti, lasciando uscir fuori poche spore (10-25) nere, opache, ovoidi o leggermente limoniformi, liscie, di 15-18 $\times$ 27-33 μ.

La loro membrana è doppia, lo strato esterno, fortemente colorato in fuligineo, costituisce una sorta d'involucro omogeneo che facilmente si rompe (fig. 4 *s*). La membrana interna è pure colorita intensamente e solo negli stadî giovanili lascia vedere il contenuto granuloso e due finti setti apicali. Le due

porzioni polari sono infatti produzioni papilliformi della membrana e le spore devono esser considerate come unicellulari. Esse sono formate entro aschi (*a*) globulari, quasi sessili, disposti irregolarmente nell'interno del peritecio. Non appena le spore si sono circondate della propria membrana, gli aschi si gelificano e scompaiono. Questo fatto rende oltremodo difficile l'accertare non solo la disposizione ma anche la presenza stessa degli aschi. Ogni asco contiene una sola spora. Per la disposizione senza ordine degli organi sporigeni, questo fungo rientra fra le *Plectascineae* (Fischer) piuttosto che fra i Pirenomiceti come per molti caratteri si sarebbe indotti a ritenere. Infatti per i caratteri del peridio soprattutto si avvicina al gen. *Ceratostoma* e tale affinità è tanto più giustificata in quanto attualmente non è ben dimostrato

Fig. 4.

che questo genere non sia una vera *plectascinea.* Il nuovo fungo ad ogni modo è ben distinto dalle specie note di *Ceratostoma* e dai generi di Aspergillacee,, che, come il *Microascus* Zukal hanno con lui una certa affinità, dal possedere gli aschi monosporici e dalle grandi dimensioni delle spore. In attesa di descrivere con maggiori dettagli la nuova aspergillacea credo opportuno riassumere i caratteri principali nella diagnosi seguente:

Cryptoascus n. gen. — *Perithecia superficialia, simplicia, fragilia, atra, carbonacea, collo plus minusve elongato instructa, glabra, basi radicata; asci globulosi, sine ordine dispositi, monospori gelatinosi, mox evanidi; sporae ovoideae, atrae, duplice tunicatae.*

Cryptoascus oligosporus n. sp. — *Peritheciis irregulariter excipuliformibus, nigris, carbonaceis, collo plerumque elongato, basi hyphis nigris instructis, μ 100-215 altis, 60-90 μ latis; peridio pseudoparenchymatico; ascis globosis, gelatinosis, hyalinis, μ 15-20⨯30-40; sporis paucis, crassis, levibus, ovoideis, tunica fuliginea opaca obvolutis, μ 15-18⨯27-33.*

Hab. *in radicibus vivis Oleae europeae — Italia centrale e meridionale.*

Patologia vegetale. — *Osservazioni sopra il rapporto fra la composizione chimica delle radici della vite e il grado di resistenza alla fillossera.* Nota di L. Petri, presentata dal Socio G. Cuboni.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

Fisiologia. — *Influenza dell'anidride carbonica e dell'ossigeno sul cuore di rettili e di anfibii* [1]. Nota di G. Galeotti e di E. Signorelli, presentata dal Corrisp. F. Bottazzi.

L'importanza dell'anidride carbonica, per riguardo alla funzionalità del sistema nervoso centrale e in ispecie per riguardo ai centri del respiro, è stata riconosciuta da Mosso, il quale ha formulato una teoria, cosiddetta dell'*acapnia*, per spiegare i disturbi del mal di montagna.

Bayliss e Starling hanno considerato l'anidride carbonica come un *ormone* o regolatore chimico della respirazione; e più recentemente Frédéricq, Weil, Haldane e Priestley hanno affermato che l'apnea vera è cagionata dalla presenza di CO^2 nel sangue arterioso.

L'influenza dell'anidride carbonica sui muscoli lisci fu pure studiata da varî autori. Mosso ha osservato la contrattura del muscolo retrattore del pene del cavallo, quando questo era posto in ambiente di CO^2 a pressione ordinaria o a maggiore pressione. Bottazzi dice che l'esofago di pulcino, immerso in liquido di Ringer saturo di CO^2, si contrae meno vigorosamente che quando si trova in presenza, oltre che di O^2, di una piccola quantità di CO^2; egli conclude che, nell'azione dell'anidride carbonica, bisogna distinguere quella che può dirsi azione tossica, che è la più generalmente conosciuta, da quella, che si potrebbe dire azione fisiologica e quindi utile ai tessuti viventi. Egli si domanda, se le condizioni migliori per la funzione degli organi, non siano quelle di un liquido che contenga CO^2 ad una certa tensione parziale. L'effetto tossico, che consiste nella forte depressione del tono, o nella contrattura durevole, o nell'arresto delle contrazioni ritmiche, evidentemente si ha, quando l'anidride carbonica agisce da sola e in quantità considerevole. Quando invece l'anidride carbonica è solamente aggiunta all'ossigeno e in piccola quantità, non si osserva mai arresto delle contrazioni ritmiche, il tono si abbassa solo moderatamente e si produce poi aumento nell'altezza delle contrazioni.

[1] Dall'Istituto di Patologia Generale della R. Università di Napoli.

L'influenza dell'anidride carbonica sul cuore fu studiata pure da diversi autori. Oehrwall dice che, nell'inizio dell'asfissia a cui va incontro il cuore che pulsi in una atmosfera di idrogeno, aumenta la eccitabilità. Straub, studiando la eccitabilità del cuore di rana in atmosfera di CO^2, giunge alla conclusione che la eccitabilità si accresce, ma tale resultato fu contradetto dal Gross per riguardo al cuore dei mammiferi. Questo autore dice, che la irrigazione del cuore con liquido di Ringer, contenente maggiore o minore quantità di CO^2, produce sempre sospensione delle contrazioni automatiche e ineccitabilità del miocardio.

Göthlin trovò invece che il cuore di rana, irrigato con soluzione alcalina, pulsa meno fortemente che in un'atmosfera di O^2, contenente il 7 % di CO^2. Togliendo completamente l'anidrida carbonica, l'eccitabilità del cuore diminuisce o cessa.

Bottazzi, nelle sue ricerche sull'atrio e sul seno della *emys*, dice che le contrazioni sistoliche che l'atrio e il seno eseguiscono, dopo l'azione dell'anidride carbonica, sono più gagliarde di quelle antecedenti. In alcuni casi, se l'atrio separato dal cuore non eseguiva o eseguiva rare e deboli contrazioni sistoliche, queste comparvero vigorose e sempre regolarmente ritmiche, dopo l'azione dell'anidride carbonica.

Più recentemente Henderson, studiando sperimentalmente lo shock, che si presenta in certe operazioni chirurgiche, esprime l'ipotesi, che causa di questo shock sia l'acapnia. Da molti suoi esperimenti risultò, che, per una subitanea diminuzione di CO^2 nel sangue arterioso, si affrettavano le pulsazioni cardiache, sino ad un tetano che era causa di morte.

Metodo di ricerca.

In varî modi abbiamo cercato di studiare l'azione dell'anidride carbonica sul cuore. Abbiamo sperimentato con *emys*, con rospi, con rane, tanto sul cuore isolato, quanto su questo organo lasciato in sito. Nei primi esperimenti, il cuore di *emys* o di rospo veniva fissato per l'aorta ad una cannula incurvata ad U, congiunta con un vaso situato 15-20 cm. più in alto e pieno di liquido di Ringer. Il cuore stesso era immerso in un bicchiere con liquido di Ringer, e alla punta era legato un filo, che si avvolgeva sulla puleggia di una leva scrivente. Tanto nel vaso comunicante con l'aorta, quanto nel bicchiere contenente il cuore, facevamo gorgogliare ossigeno o anidride carbonica o miscele di questi gas.

Per altri esperimenti sulla rana, abbiamo impiegato un metodo più semplice, che ci ha dato migliori risultati. La rana, smidollata e preparata alla Engelmann, era fissata sopra un sughero e questo veniva introdotto in una piccola campana di vetro, che aveva in alto un foro molto ristretto, per il quale passava il filo, che riuniva il cuore alla leva scrivente. L'apertura inferiore della campana era chiusa all'aria, perchè immersa in una vaschetta

d'acqua, attraverso la quale si faceva gorgogliare il gas, di cui volevamo studiare l'azione.

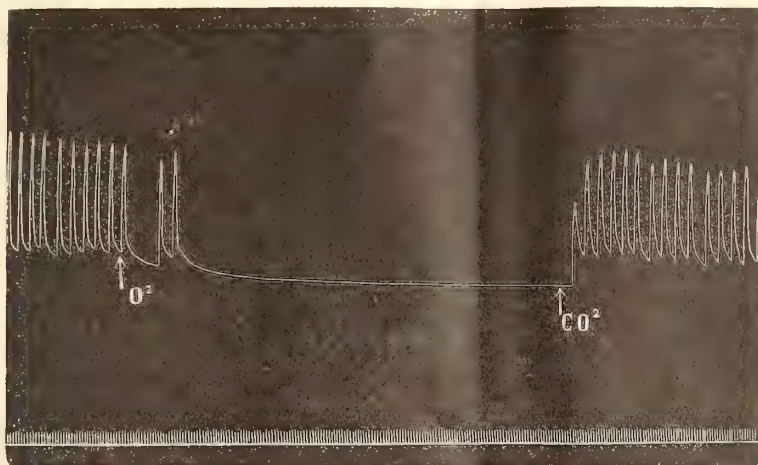



Fig. 1.

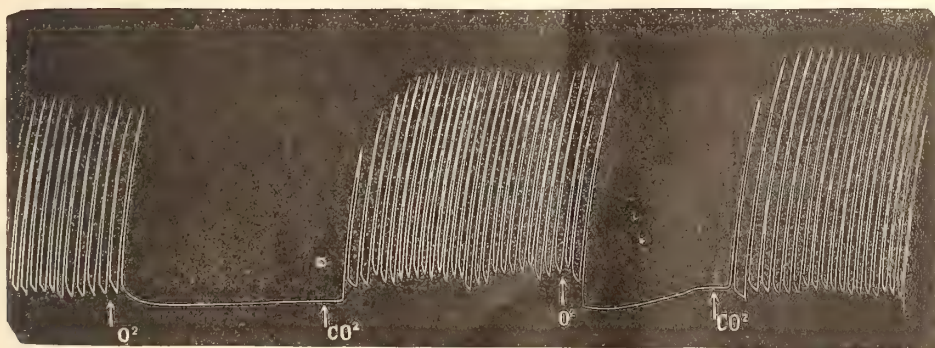



Fig. 2.

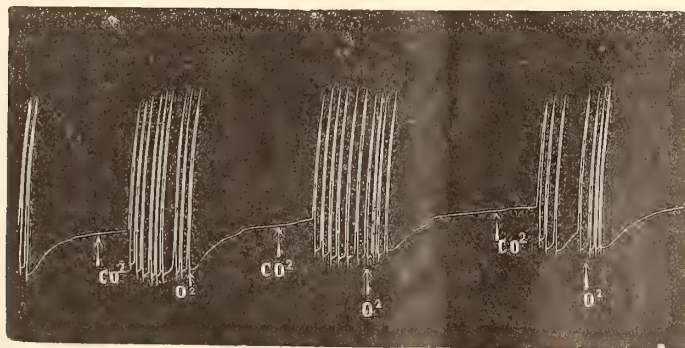



Fig. 3.

Nella tabella seguente riassumiamo i risultati di questi ultimi esperimenti e, a corredo della tabella, aggiungiamo alcuni tracciati, i quali sono di così facile interpretazione che non abbisognano di ulteriori commenti (fig. 1, 2 e 3).

TABELLA.

Numero dell'esperimento	Tempo	Gas in contatto con il cuore	Numero delle pulsazioni per minuto	Altezza delle contrazioni mm.	*Osservazioni*
I	3 marzo ore 15,15m	Aria	24	35	
	ore 15,30m	4 vol. di CO^2 1 vol. di O^2	22	28	
	4 marzo ore 14,20m	9 vol. di CO^2 1 vol. di O^2	18	27	
	ore 17	CO^2	14	20	Dopo alquanti minuti compare un ritmo periodico, che dura circa 5m: quindi il ritmo torna regolare.
		O^2	—	—	Il cuore si arresta appena viene a trovarsi in ambiente di ossigeno puro. La pausa dura 3m.
		CO^2	10	15	Il cuore riprende le sue pulsazioni appena ad esso giunge CO^2. Il ritmo si fa poi più frequente.
		O^2	—	—	Il cuore si arresta.
		CO^2	10	18	Ricominciano le pulsazioni.
II	9 marzo ore 15.45m	Aria	26	38	
		4 vol. di CO^2 1 vol. di O^2	20	33	
	ore 16,30m	9 vol. di CO^2 1 vol. di O^2	11	20	
	ore 17	CO^2	8	15	
		O^2	—	—	Pausa di un minuto. Poi il cuore torna a pulsare aritmicamente. Ritmo a gruppi. Lunghe pause.
		CO^2	8	20	Ritmo regolare.
		O^2	4	18	Ritmo irregolare con lunghe pause.
		CO^2	7	12	Il ritmo torna regolare.
		O^2	5	18	Dopo che al cuore è giunto l'ossigeno, si producono 5 pulsazioni e quindi il cuore si arresta.

Numero dell'esperimento	Tempo	Gas in contatto con il cuore	Numero delle pulsazioni per minuto	Altezza delle contrazioni mm.	*Osservazioni*
III	20 marzo ore 11,12m	Aria	17	34	
		CO^2	10	15	
		O^2	8	23	
		CO^2	11	15	
		O^2	7	38	
	ore 15	CO^2	14	30	
	ore 15,16m	O^2	—	—	Dopo che è cominciata la corrente di ossigeno, il cuore sèguita a pulsare irregolarmente per 90s e poi si ferma per 3m. Si sospende allora la corrente d'ossigeno e il cuore ritorna a battere.
IV	22 marzo ore 15,30m	Aria	58	35	
		CO^2	46	25	Dopo 4 minuti si presentano intermittenze e irregolarità del ritmo.
		O^2	—	—	Il cuore si arresta.
		CO^2	28	28	Il cuore ricomincia a pulsare, appena ritorna in contatto con CO^2.
V	23 marzo ore 9,50m	Aria	50	33	
		CO^2	34	10	
		O^2	24	20	
		Miscela di CO^2 e O^2	36	18	In questa miscela il cuore resta fino al giorno successivo.
	24 marzo ore 10	O^2	—	—	Il cuore si arresta.
		CO^2	21	26	Il cuore ricomincia a pulsare appena torna in contatto con CO^2.
		O^2	—	—	Il cuore si arresta.
		CO^2	21	24	Ricompaiono subito le pulsazioni.

Numero dell'esperimento	Tempo	Gas in contatto con il cuore	Numero delle pulsazioni per minuto	Altezza delle contrazioni mm.	*Osservazioni*
VI	25 marzo ore 14	Aria	36	16	
	ore 15	CO^2	20	15	
	ore 15,20^m	CO^2	17	10	
		O^2	4	10	Il cuore fa 9 pulsazioni in 2^m e poi si arresta per 2^m, 30^s.
		CO^2	9	14	Il cuore ricomincia a pulsare.
	ore 16,20^m	CO^2	7	9	Il cuore resta per 1 ora in CO^2.
		O^2	—	—	Il cuore si arresta appena si trova in ambiente di ossigeno. La pausa dura 90^s, poi ricominciano le pulsazioni e quindi di nuovo una lunga pausa.
		CO^2	8	10	Ricompare subito il ritmo.
		O^2	—	—	Il cuore si arresta per 1^m, 20^s, poi fa 18 contrazioni, quindi si arresta di nuovo.
		CO^2	8	12	Ritmo regolare.
VII	26 marzo ore 16	4 vol. di CO^2 1 vol. di O^2	18	23	Il cuore resta nella miscela di CO^2 e O^2 durante 18 ore.
	27 marzo ore 10	O^2	—	—	Contrazioni debolissime che non si possono misurare.
		CO^2	10	18	Il ritmo ritorna normale.
		O^2	—	—	Pausa di 2^m, 50^s.
		CO^2	12	16	Ricompaiono le pulsazioni.
		O^2	—	—	Pausa di 2^m, 40^s.
		CO^2	14	20	Ricompaiono le pulsazioni.
		O^2	—	—	Pausa di 3^m.
		CO^2	18	30	Ricompaiono le pulsazioni.
		O^2	—	—	Pausa di 3^m, 40^s.
VIII	30 marzo ore 15	Aria	40	45	
		CO^2	16	12	
		O^2	—	—	Una lunga pausa interrotta da una sola pulsazione.
		CO^2	18	19	Ricompare il ritmo.
		O^2	—	—	Pausa.
		CO^2	20	20	Ricompare il ritmo.

Conclusioni.

1°. Dobbiamo anzitutto notare, come il cuore degli animali inferiori risenta poco la influenza dell'anidride carbonica. I cuori di rospo e di *emys*, posti in liquido di Ringer, in cui gorgogli una miscela costituita da un volume di ossigeno con nove volumi di anidride carbonica, non mostrano notevoli cangiamenti nella loro funzionalità, e, solo dopo molto tempo, compare un rallentamento del ritmo e diminuisce l'altezza della contrazione.

2°. Nella rana smidollata, preparata alla Engelmann e mantenuta in atmosfera di CO^2, dopo parecchi minuti (15-20) comincia a rallentarsi il ritmo cardiaco, mentre si abbassano le contrazioni sistoliche. Talvolta, quando l'anidride carbonica ha agito a lungo, compare un ritmo periodico, a gruppi, ovvero si manifestano aritmie profonde e lunghe intermittenze, dopo le quali però il ritmo spontaneameute si ristabilisce.

3°. Il fenomeno più interessante che abbiamo osservato è però questo: se, dopo che la rana preparata alla Engelmann è rimasta per molto tempo in ambiente di CO^2, si sostituisce l'anidride carbonica con ossigeno puro, il cuore sovente si arresta. L'arresto talvolta è immediato, talvolta ha luogo dopo poche contrazioni, separate da pause. La sospensione dell'attività cardiaca dura spesso qualche minuto; poi si può ristabilire spontaneamente un ritmo, che ora è regolare, ora irregolare e interrotto da pause.

4°. Se al cuore, che si è fermato dopo la sostituzione dell'anidride carbonica con l'ossigeno, si fa arrivare nuovamente CO^2, il cuore sempre ricomincia a pulsare o immediatamente o dopo un breve intervallo. In generale il ritmo, ristabilitosi per la presenza di CO^2, è regolare, e le contrazioni sistoliche sono più alte di prima (vedi fig. 2). Questo ultimo fatto si può interpretare come la conseguenza di un restauro delle fibre muscolari, avvenuto durante il periodo di inattività nell'ambiente di ossigeno.

5°. Si può quindi concludere, che l'anidride carbonica è uno stimolo utile per la funzione del cuore, sia che essa (come dice Bottazzi) sopprima resistenze o azioni inibitrici, che si esercitano sovra l'organo, sia che stimoli apparecchi nervosi, governanti l'attività motoria, sia infine che influisca sul metabolismo degli elementi muscolari contrattili, in guisa che agevoli i processi catabolici nei medesimi.

6°. Dai nostri esperimenti sembra di più risultare, che non sussiste per il cuore, connesso con tutti suoi apparecchi nervosi di regolazione intrinseci ed estrinseci, un optimum di concentrazione di CO^2. Il cuore può lavorare benissimo anche in un ambiente molto ricco di CO^2, come pure la sua funzione si compie perfettamente, quando l'ossigeno sovrabbonda. Se però il cuore, abituato ad un eccesso di CO^2, viene improvvisamente a trovarsi in

un ambiente di O^2, esso subisce un disequilibrio tale, che la sua funzione talvolta si arresta, per ricominciare poi, quando la anidride carbonica ritorni in eccesso.

7°. A questo strano fenomeno dell'arresto del cuore per azione dell'ossigeno puro e del ritorno del ritmo per azione dell'anidride carbonica, si può ben dare il nome di *paradosso fisiologico.*

BIBLIOGRAFIA.

Bayliss et Starling, Ergebnisse der Physiologie, a. V, 1906, pag. 664.
Mosso, Archives italiennes de Biologie, 1903, vol. XI, pag. 19.
Fredericq, Archives de Biologie, 1901, vol. XVII, pag. 563.
Weil, Archiv für experimentelle Pathologie und Pharmakologie, 1906, vol. LIV.
Haldane and Priestley, Journal of Physiology, 1905, vol. XXXII, pag. 225.
Bottazzi, Zeitschrift für allgemeine Physiologie, 1909, vol. IX, pag. 368.
Oehrwall, Skandinavisches Archiv für Physiologie, 1898, vol. VIII.
Straub, Archiv für experimentelle Pathologie und Pharmakologie, 1901, vol. XLV, pag. 380.
Gross, Pflüger's Archiv, 1903, vol. XCIX, pag. 264.
Göthlin, Skandinavisches Archiv für Physiologie, 1901, vol. VII, pag. 1.
Bottazzi, Zeitschrift für allgemeine Physiologie, 1906, vol. VI, pag. 168.
Henderson, American Journal of Physiology, 1908, vol. XXI, pag. 126; 1909, vol. XXIII pag. 345.

Zoologia. — *Intorno al Rhizoglyphus echinopus* (Fum. e Rob.) Moniez, *e ad un altro acaro vivente con esso sulle radici di viti.* Nota preliminare della dott. Anna Foà, presentata dal Socio B. Grassi [1].

Lo studio dei deperimenti delle viti ed in particolar modo di quelli prodotti dalla fillossera, ha indotto molti autori ad occuparsi anche dell'azione esercitata da un acaro che si trova anch'esso frequentemente sulle radici malate, e che i più tendono a identificare col *Rhizoglyphus echinopus* (Fumouze e Robin) Moniez [2]. Disgraziatamente, i risultati a cui giungono i varî studiosi sono in pieno contrasto tra loro; e mentre da alcuni l'animale è ritenuto saprofita, quindi non dannoso, per altri, in speciali condizioni, diviene un vero e proprio parassita, nocevolissimo alle piante, ed altri infine è d'avviso ch'esso rechi danno, in quanto che facilita l'azione deleteria di altri parassiti: per esempio, della fillossera. Si aggiunga che le varie descrizioni e figure, per essere o imperfette o troppo generiche, o in qualche particolare errate, impediscono di accertarsi se si tratti o no di un'unica

[1] R. Osservatorio antifillosserico di Fauglia (Pisa), diretto dal prof. B. Grassi.
[2] Recentemente (1906) il Banks denomina la specie *Rhyzoglyphus hyacinthi* Boisd.

forma e fanno nascere il dubbio che il disaccordo possa attribuirsi all'esser stato adoprato, per le varie osservazioni, un materiale differente [1].

Siccome nello studio della fillossera ho dovuto continuamente imbattermi nell'acaro in discorso, che a Fauglia è comunissimo, ho preso ad occuparmi dell'argomento colla speranza di portare un po' di luce nella dibattuta questione, e per prima cosa mi sono posta la domanda: si tratta o no del *Rhizoglyphus echinopus*?

Per avere una risposta sicura, il mezzo più diretto era di ricercare il *Rh. echinopus* in qualcuno degli *habitat* in cui fu trovato dagli autori che ne hanno dato le più particolareggiate descrizioni, e paragonarlo con la forma che trovavo sulle viti. Infatti ho preso in esame patate e cipolle marcite (il materiale adoprato da Canestrini) e non ho avuto nessuna difficoltà a raccogliere il *Rh. echinopus* in tutte le sue forme, cioè individui giovani, femmine adulte, maschi omeomorfi ed eteromorfi, e ninfe ipopiali. Confrontando questi acari con quelli raccolti sulle radici di viti, mi hanno colpito una quantità di differenze che mi hanno fatto a tutta prima ritenere che si trattasse di due specie distinte. Le differenze consistevano principalmente nelle dimensioni (molto maggiori nel *Rh. echinopus* delle patate e delle cipolle che non nelle forme viventi sulle radici di viti), nel numero di uova visibili nell'addome delle femmine (otto, dieci, dodici e più nel primo caso, uno o due nel secondo), nella forma del corpo (tondeggiante nel primo caso, allungata nel secondo), nella posizione del solco dorsale (molto più vicino all'estremità anteriore del corpo nel primo caso, che non nel secondo), nella lunghezza dei peli dorsali (maggiore nel *Rh. echinopus*), ecc. Se non che, quando volli determinare esattamente i caratteri basandomi sull'osservazione di moltissimi individui, ho trovato una così grande variabilità, che mi è venuto di mano in mano a mancare ogni criterio sicuro per separare le due specie. I confronti si basavano sulle femmine, perchè sulle radici di viti i maschi si trovano con difficoltà enorme, a differenza di quanto avviene pel *Rh. echinopus* sulle patate e cipolle, ove si trovano in abbondanza i maschi omeomorfi, e abbastanza facilmente anche gli eteromorfi. Ho intensificato le ricerche per trovare i maschi sulle radici di viti e con pazienza vi son riuscita, ma la questione non è stata risoluta neanche in questo modo, perchè ho trovato maschi di due differenti sorta: gli uni, salvo le dimensioni molto minori, in tutto eguali ai maschi omeomorfi del *Rh. echinopus*, gli altri molto più piccoli, col quarto paio di zampe ingrossato, diversi da tutte le forme descritte dagli autori. Nascevano quindi due ipotesi, o che sulle radici di viti vi fossero mischiate due specie diverse, o che il *Rh. echinopus* avesse tre sorta di maschi. Quest'ultima mi parve inverosimile e molto più probabile la prima. Non essendo però riuscita a distinguere con certezza

[1] Tutte le notizie bibliografiche saranno riportate nel lavoro in esteso.

due specie col solo esame microscopico, cercai di separarle colle culture, e nello stesso tempo di studiare la variabilità nel *Rh. echinopus*.

Feci per ciò le seguenti esperienze:

1°. Su pezzetti di radici di viti fillosserate, ma senza acari, tenute in camera umida in capsula di Petri, misi una decina di grosse femmine di *Rh. echinopus*, raccolte sulle cipolle. L'esperimento non fu fatto su larga scala per la difficoltà di trovare a Fauglia radici di vite marcite senz'acari e perchè serviva, più che altro, di confronto.

2°. Su patate tagliate a fette, in capsula di Petri, furono messi moltissimi frammenti di corteccia di radici di vite, gremiti di acari.

Dalla prima esperienza è risultato che il *Rh. echinopus* può vivere anche sulle radici di vite marcia, ma vi si trova evidentemente male, perchè si riproduce poco e diminuisce notevolmente di dimensioni. Le madri messe nella capsula il 10 luglio 1909 erano lunghe più di un millimetro, tondeggianti e contenevano un numero grande di uova; dopo più di un mese invece di queste grosse madri ve ne erano altre lunghe solo 800 μ con minor numero di uova; dopo un altro mese circa vi erano altre madri lunghe solo 440 μ, contenenti un solo uovo: la parte posteriore del corpo appariva perciò più ristretta e l'animale, in complesso, più allungato che tondeggiante. Queste madri erano in tutto eguali a parecchie altre raccolte sulle radici di viti.

Si potrebbe obiettare che i frammenti di radici di viti che servirono per l'esperimento, non essendo stati sterilizzati, potessero già contenere le forme piccole; ma ciò si può escludere, oltre che per l'esame accuratissimo fatto, per aver seguìto passo passo la trasformazione progressiva.

Dalla seconda serie di esperienze è risultato che gli acari delle radici di viti possono vivere sulle patate, che a poco a poco vengono invase dal marciume. In questo ambiente vengono a differenziarsi presto due specie, perchè si vedono alcune forme che s'ingrossano notevolmente, si rigonfiano, si arrotondano, mentre altre rimangono più piccole, più appiattite, più allungate. Separando le une dalle altre, trasportandole su altre fette di patate, si finisce in breve per avere isolate le due sorta. A facilitare l'esperienza contribuisce il fatto che questi acari possono vivere qualche tempo sulle patate tagliate, anche sane, nutrendosi dello straterello superficiale; così prendendo patate sane, lavate accuratamente, si può esser sicuri di avere un materiale di coltura non inquinato.

La specie che ingrossa si riconosce facilmente come *Rh. echinopus*. Siccome nelle capsule non acquista mai le dimensioni massime, per maggior sicurezza ho portato le fette di patate marcite cogli acari in un grosso vaso di vetro, in cui ho messo patate intere e altre spaccate per metà. Questo vaso ben chiuso, involtato nella carta, fu sempre tenuto lontano dal luogo ove lavoravo, perchè non vi entrasse materiale estraneo. Dopo due mesi i

Rh. echinopus erano diventati grossissimi, e vi erano numerosi maschi omeomorfi ed eteromorfi.

Nelle altre capsule, le forme piccole sono cresciute un poco, ma sono rimaste sempre di dimensioni molto inferiori a quelle massime del *Rh. echinopus*, il numero delle uova è aumentato e giunto in un caso fino a sei, ma non l'ha mai superato. I maschi si mantennero sempre scarsissimi; i pochi raccolti (sei o sette su molte centinaia di femmine) erano tutti piccolissimi, col quarto paio di zampe ingrossato, identici ad alcuni di quelli trovati sulle radici di viti. Una parte di questi acari, messi in vaso con patate nelle stesse condizioni delle prime culture, rimasero invariati.

Risulta dunque dimostrato che sulle radici di viti fillosserate, oltre ad altre forme che qui, per la loro scarsezza, non meritano di esser prese in considerazione, esistono due sorta di acari; uno è il *Rh. echinopus*, ridotto però molto piccolo e quindi di aspetto un po' diverso da quello che ha di solito sulle patate e cipolle marcie, l'altro è una specie di cui le femmine somigliano moltissimo a quelle del *Rh. echinopus*, salvo alcune piccole differenze che ora passo a precisare, mentre i maschi sono completamente diversi da quelli del genere *Rhizoglyphus*. Ritengo perciò che debba ascriversi ad un nuovo genere che denominerò *Heteroglyphus* (1); dirò la specie *Heteroglyphus vitium* per indicare che fu trovata a preferenza sulle viti, per quanto l'abbia rinvenuta una volta anche in una radice malata di olivo, e un'altra su una radice fillosserata di quercia.

Le variazioni che subisce il *Rh. echinopus*, passando da un ambiente favorevole ad uno sfavorevole, sono le seguenti: scompaiono i maschi eteromorfi e restano solo gli omeomorfi, i quali divengono enormemente piccoli; nelle femmine, che pure impiccoliscono moltissimo, il corpo, che era arrotondato, diventa più ristretto in rapporto colla riduzione del numero delle uova, e molto più piccolo specialmente nella parte posteriore; quindi il solco che separa la parte anteriore dalla posteriore del corpo, relativamente viene a trovarsi più all'indietro. Il margine anteriore del corpo appare più largo, le zampe sono più deboli, i peli dorsali più corti; quindi nessuna distinzione di specie, basata su qualcuno di questi caratteri, può avere valore assoluto.

Le femmine di *Heteroglyphus vitium* sono in complesso molto più piccole di quelle del *Rh. echinopus*, ma le maggiori delle prime possono superare le più piccole delle seconde, hanno un numero di uova variabile da uno a sei, quindi anche per questo carattere possono confondersi con quelle del *Rh. echinopus*, ove il numero delle uova varia da uno a dodici e più. La parte anteriore del corpo, relativamente alla posteriore, in complesso è più grande che nel *Rh. echinopus*, ma, come ho detto, questo carattere è

(1) Il nome mi è stato suggerito dal prof. Berlese, il quale ha avuto la cortesia, di cui vivamente lo ringrazio, di vedere i miei preparati e di aiutarmi a raccogliere la letteratura in proposito.

variabile. Differenze piccole e difficili a precisarsi, ma costanti, sono invece le seguenti: nel *Rh. echinopus* il quarto paio di zampe si mantiene sempre un pochino più lungo del terzo, mentre nell' *Heteroglyphus vitium* è eguale al terzo; nel *Rh. echinopus* dal lato dorsale, posteriormente al solco, esistono altri peli oltre a quelli marginali, e questi ultimi sono lunghi; invece nell' *Het. vitium* non vi sono peli dorsali se non all'estremità posteriore del corpo, e i marginali sono corti, salvo due dell'estremità posteriore del corpo che possono essere un po' più lunghi, ma sempre più brevi che nel *Rh. echinopus*.

I maschi di *Het. vitium* si distinguono immediatamente per avere il quarto paio di zampe ingrossato, con robuste spine e con un forte sperone. La descrizione sarà fatta minutamente nel lavoro esteso, perchè qui, senza figure, riuscirebbe oscura.

La grande scarsezza di maschi mi ha fatto supporre che l' *Het. vitium* fosse partenogenetico, ed ho cercato di dimostrarlo. Ho messo in capsula di Petri, tra due fette di patata sana, cinque giovani larve che per le loro dimensioni relativamente considerevoli giudicai essere di femmine; queste larve si sono sviluppate e col tempo hanno dato luogo ad una numerosa colonia, ove non ho mai visto un maschio. Il tempo necessario per una generazione, in estate, a Fauglia, era di circa un mese.

Non ho ancora fatto ricerche sulla partenogenesi del *Rh. echinopus*; forse però in questa specie, dove i maschi sono molto comuni, il fenomeno non si verifica.

Resta ora la questione principale per cui ho intrapreso queste ricerche preliminari; determinare, cioè, se questi acari siano o no dannosi alle radici di viti. I dati che ho finora a questo riguardo sono incompleti e debbono essere integrati con ricerche sperimentali; quindi mi limito a riferire i punti che ho potuto stabilire.

Entrambe le specie, sulle patate e sulle radici di viti, non intaccano i tessuti sani; non ho ancora fatto esperimenti sui bulbi di alcune gigliacee, in cui, secondo alcuni autori, il *Rh. echinopus* si comporta come parassita.

Il *Rh. echinopus* preferisce un marciume umido ed ha bisogno di nutrimento abbondante; l' *Het. vitium* preferisce un marciume non molto umido; se l'umidità è eccessiva, si producono una quantità di ninfe ipopiali che emigrano.

Sulle viti ho trovato entrambi questi acari soltanto in quelle radici in cui il processo di disorganizzazione dei tessuti era già molto avanzato ed esteso, non li ho mai trovati sulle tuberosità isolate, non ancora marcite, o in cui il marciume era appena iniziato. In mezzo al materiale morto, gli acari delle due specie si inoltrano per deporre le uova e scavano gallerie,

ma il caso di trovare queste gallerie occupate dalla fillossera si può dire eccezionale e si verifica solo quando le fillossere sulla vite sono state o sono numerosissime; secondo me, si tratta di pochi individui rimasti per caso poco lontani dal punto in cui si sono sviluppati, ma di regola le neonate di fillossera vanno a fissarsi dove la vite è in condizioni migliori: dove l'acaro è molto abbondante, la fillossera è già partita.

In un solo caso la fillossera si trova regolarmente fissata più profondamente dell'acaro; ciò avviene sulle radici molto grosse in cui il ritidoma si distacca a lunghe striscie, quivi la fillossera è fissata sulla radice al disotto della scorza, mentre gli acari vivono sulla scorza dei detriti dei tessuti che si distruggono. Però, anche quando mancano gli acari, la fillossera su queste grosse radici non può essere e non è superficiale, perchè non può trovare nutrimento nel ritidoma; in tutti gli altri casi, salvo eccezioni, a mio avviso trascurabili, la fillossera è alla superficie delle radici.

Per queste osservazioni io non ritengo dimostrato che l'azione dell'acaro influisca nell'aumentare il danno prodotto dalla fillossera, e in questa opinione mi conforta lo studio dell'andamento dell'infezione fillosserica intorno all'osservatorio di Fauglia. Quivi gli acari sulle radici malate sono sempre stati numerosi. Eppure il progresso dell'infezione può dirsi lento; infatti una vigna di pochi filari (forse una ventina), già fortemente invasa da fillossera nel 1905, tanto che alcune viti erano già morte, ancora oggi non è completamente distrutta.

Zoologia. — *Sulle spermatogonie della Tryxalis* [1]. Nota preliminare del dott. G. Brunelli, presentata dal Socio B. Grassi.

Proseguendo le mie ricerche sulla spermatogenesi degli Ortotteri, dopo aver scartato diverse specie che non si prestavano allo studio di diverse quistioni sulle quali ho rivolto la mia attenzione, mi sono fermato sullo studio degli elementi germinali della *Tryxalis*.

Un primo risultato del quale qui espongo una breve notizia, riguarda il modo di comportarsi del monosoma (cromosoma accessorio) nelle spermatogonie.

Sutton nella sua Memoria ormai nota su *Brachystola*, ha illustrato uno speciale comportamento del monosoma nelle spermatogonie seconde. In quello che Sutton designa come nucleo a sacculazioni (*sacculated nucleus*) di dette spermatogonie, il monosoma si presenta perifericamente come un *cromosoma vescicoloso* nel quale la cromatina è distribuita alla periferia della membrana del cariomero che esso costituisce.

[1] Lavoro eseguito nell'Istituto di Anatomia comparata della R. Università di Roma.

Questo reperto di Sutton è stato molto discusso dai citologi e accanto alle figure del nucleo nei blastomeri di *Ascaris*, costituisce, anche a giudizio di Boveri, uno degli argomenti più favorevoli alla dottrina della individualità dei cromosomi (¹).

Il comportamento da me riscontrato in *Tryxalis* in modo ancora più appariscente mostra l'autonomia del monosoma, ed esso è nell'istesso tempo in certo senso opposto a quello descritto da Sutton in *Brachystola*, perchè in *Tryxalis* non solo il monosoma presenta una resistenza alla disgregazione telofasica, fin dalle prime divisioni delle spermatogonie seconde (²), ma inoltre è situato in una insolcatura del nucleo. Mentre così in molti casi si scorge una distribuzione più o meno diffusa della rimanente cromatina, il monosoma si mostra più o meno compatto occupando il lume centrale del vacuolo che gli corrisponde e ciò è reso più interessante dalla condizione già accennata della sua situazione profonda.

Per tale condizione di cose il monosoma potrebbe essere scambiato, specialmente in sezione trasversale, per un nucleolo cromatinico; ciò potrebbe avvenire specialmente non possedendo la seriazione degli stadi o preparazioni non perfettamente riuscite, si spiegherebbe così come talvolta in elementi pur di notevole grandezza, non sia stato identificato il monosoma nello stadio di riposo delle spermatogonie. Come un tale comportamento in *Tryxalis* data la grandezza degli elementi (in certi stadi il monosoma in sezione mostra di occupare tutto il diametro del nucleo!) offra un interessante materiale per le quistioni relative alla individualità dei cromosomi, io credo che sarà da me dimostrato ad evidenza colle figure che accompagneranno il lavoro esteso di prossima pubblicazione (³).

E ancora debbo aggiungere una osservazione: non solo le spermatogonie offrono notevoli immagini che indicano chiaramente il persistere di determinati territori da cui si riedificano i cromosomi, ma anche nelle cellule somatiche si mostra spesso con notevole evidenza il persistere delle strutture cromosomiche, ciò che sarà oggetto di miei ulteriori studi, come anche la maturazione e la fecondazione di tale interessante Ortottero.

(¹) Si veda in proposito anche la mia Memoria: *La spermatogenesi del Gryllus desertus* Pall. (R. Accademia dei Lincei, Classe di scienze fisiche, Memorie, vol. VII, serie 5ª, 1909).

(²) Le figure di quegli autori che hanno descritto un monosoma più o meno compatto nello stadio di riposo, sono da riportarsi alle ultime divisioni delle spermatogonie seconde.

(³) Io mi riserbo allora di discutere gli interessanti lavori di Reuter, Della Valle, Noè e di altri relativamente alla individualità dei cromosomi.

Microbiologia. — *Ulteriori osservazioni sulla struttura del Neuroryctes hydrophobiae* Calkins (1). Nota del dott. A. Negri, presentata dal Socio B. Grassi.

Nella comunicazione che ha avuto l'onore di essere accolta tra le Memorie di questa Accademia (2), io ho illustrato fin dal principio dell'anno in corso una serie di interessanti reperti sulla struttura del parassita della rabbia che stanno a dimostrare l'esattezza di quanto già da alcuni anni ho affermato: « che nell'interno dei « corpi specifici » della rabbia esistono delle parti nucleari; che questi corpi inoltre presentano delle intime modificazioni che si svolgono con leggi costanti, tali da non poter essere interpretate che l'espressione del ciclo di un essere vivente, di un protozoo ».

Più precisamente, nella mia ultima Memoria, io ho dimostrato — riassumo in breve le conclusioni — che, colorando nei preparati per strisciamento il *Neuroryctes hydrophobiae* con il metodo del Romanowsky, la massa fondamentale del parassita si colora in azzurro, le cosidette « formazioni interne » assumono una tinta rosea.

In queste ultime, con tale metodo, si possono distinguere due sostanze: una, in apparenza omogenea, che dà la forma e le dimensioni, l'aspetto d'insieme, delle singole « formazioni interne » e che, come ho detto, si colora debolmente in roseo. In ogni formazione interna vi è poi un'altra sostanza, sotto forma di granuli e di blocchetti, che di fronte al metodo del Romanowsky si comporta come la cromatina dei protozoi, differenziandosi in rosso violaceo intenso.

I blocchetti di cromatina, come ho reso noto, mostrano dei processi di divisione, sebbene, data la piccolezza estrema delle immagini, non se ne possano determinare con esattezza i particolari.

In seguito a ripetute divisioni la cromatina si riduce a granuli finissimi di grandezza uniforme, che, ad un determinato stadio, sono distribuiti regolarmente in tutto il corpo del parassita.

A questo stadio un altro ne segue in cui il protoplasma si dispone in aloni, che a mano a mano si differenziano in modo sempre più netto, attorno ad ogni granulo di cromatina. Il protozoo viene in tal modo ad essere costituito da un grande numero di piccoli corpicciuoli, tutti della medesima gran-

(1) Lavoro eseguito nel Laboratorio di Patologia generale della R. Università di Pavia.

(2) Sulla morfologia e sul ciclo del parassita della rabbia (*Neuroryctes hydrophobiae* Calkins). Memorie della Reale Accademia dei Lincei. (Anno CCCVI-1909).

dezza, stipati tra loro; è però ancora una formazione compatta, a contorni netti, rigidi, regolari.

Queste caratteristiche vanno scomparendo in stadi più inoltrati; i contorni del parassita divengono meno netti, irregolari e talvolta si osserva che da un punto o punti diversi della periferia del *Neuroryctes* si ha come la fuoruscita di parte dei corpicciuoli in cui il parassita si è in totalità trasformato.

Ogni corpicciuolo (spora) risulta di un granulo di cromatina circondato da una capsula protoplasmatica, chiara, compatta, difficilmente colorabile.

Ci si trova di fronte ad una vera sporulazione, ad un processo di conitomia, in seguito al quale, secondo le leggi note per tanti altri protozoi, vengono a formarsi degli elementi figli, che presentano le parti costitutive di ogni organismo unicellulare, *protoplasma* e *nucleo*, e che riproducono la struttura originaria dell'organismo dal quale derivano.

Di fatti i parassiti più giovani che si riconoscono nelle cellule nervose, e che pure sono assai piccoli, risultano da un unico ammasso nucleare circondato da un alone di protoplasma.

* * *

Ritornando sull'argomento, io desidero soffermare l'attenzione su di una nuova serie di reperti, i quali confermano sempre più che la sostanza che costituisce i granuli e i blocchetti che nelle « formazioni interne » assumono con il metodo del Romanowsky la colorazione della cromatina dei protozoi, è realmente da considerarsi come cromatina.

Invero la proprietà di differenziarsi in modo elettivo con detto metodo, i caratteri dei piccoli ammassi e dei granuli cromatici, il loro modo di comportarsi, erano argomenti di indiscutibile valore a sostegno dell'interpretazione già da me avanzata. Di conseguenza, nella mia ultima Memoria, non entrai in particolari, ma, sebbene avessi già eseguite in grande parte le ricerche che ora espongo, mi sono limitato ad accennare che granuli e blocchetti presentano tutti i caratteri della cromatina (pag. 18). Ripetute e completate in questi ultimi mesi le osservazioni, mi sembra ora conveniente renderne noti i risultati in modo un po' particolareggiato.

All'intento di determinare con esattezza sempre maggiore la natura di quei granuli e blocchetti che si dimostrano nel *Neuroryctes hydrophobiae* col procedimento del Romanowsky e che ho già interpretato come cromatina, io ho fatto agire su di essi quei reagenti che sono riconosciuti come i più adatti per differenziare questa sostanza nucleare.

Ho eseguito di preferenza le osservazioni su parassiti in preparati per strisciamento, a fresco, ovvero dopo breve fissazione nell'alcool assoluto.

Devo premettere che non è uno studio agevole, perchè occorre anzitutto un materiale bene adatto, che contenga cioè abbondanti parassiti e bene svi-

luppati, e perchè è necessaria inoltre una sicurezza nell'identificarli, che non si acquista che con lungo esercizio; il preparato per strisciamento difatti deve essere esaminato, alla ricerca di un punto opportuno, senza il sussidio di alcuna colorazione, nella sola soluzione fisiologica.

Per attenermi alle modalità da me seguite, ricorderò che, trovata una forma indiscutibilmente parassitaria (ho ricorso a strisci di sostanza grigia del corno di Ammone di vacche e cani infettati sperimentalmente e di qualche cane rabbioso vagante), fissavo il preparato e poscia, determinando un'aspirazione da un lato, facevo scorrere sotto il vetrino coprioggetti il reattivo, di cui volevo studiare l'azione, prolungando l'esame per tutto il periodo di tempo necessario; che fu talvolta di diverse ore.

Con questa tecnica, ho seguito il modo di comportarsi del *Neuroryctes* di fronte alle soluzioni acide, alle soluzioni alcaline, sottoponendolo alle digestioni artificiali. Alcune di queste prove io aveva già eseguito alcuni anni or sono, richiedevano tuttavia di essere studiate in modo più accurato.

Con le soluzioni deboli di acido cloridrico (ad es. al 0,3 °/₀) i parassiti si rigonfiano, il protoplasma diviene trasparente, si fanno evidenti le formazioni interne e in queste si vedono apparire assai netti dei granuli rifrangenti che per la loro sede, la loro forma, le loro dimensioni, corrispondono senza alcun dubbio ai granuli cromatici che si differenziano in rosso violaceo con la miscela del Giemsa ovvero del Laveran.

Se si prolunga l'azione dell'acido, i granuli non si modificano, anzi talvolta divengono ancora più evidenti; resistono anche se si porta la concentrazione dell'acido cloridrico all'1 : 100.

Quando invece a queste soluzioni deboli, nei preparati in cui i granuli delle « formazioni interne » sono stati bene messi in evidenza, si sostituisce una soluzione di acido cloridrico assai più concentrata (ad es. acido cloridrico p. 4, acqua p. 3), avvenuta la sostituzione, si assiste ad un rapido impallidirsi dei granuli, che in breve si dissolvono sottraendosi all'osservazione.

Di fronte alle soluzioni di acido acetico le parti costitutive del parassita mostrano un comportamento presso a poco identico.

Dalle soluzioni alcaline — ho adoperato l'idrato di soda dall'1 al 5 per 100 — come è già noto, i parassiti sono distrutti rapidamente e in modo completo.

L'azione degli alcali sui granuli cromatici si può seguire con maggiore precisione in quei preparati nei quali tali granuli sono stati posti in evidenza da una soluzione acida. Sostituendo a quest'ultima la soluzione alcalina — determinando una corrente sotto il vetrino coprioggetti — dopo un certo tempo, senza dubbio quando l'alcali ha sostituito completamente la soluzione acida, si può accertare che i granuli si disciolgono e scompaiono.

Per le prove di digestione artificiale mi sono servito della Pepsin-Glycerin del Grübler, e della Tripsina (Trypsinum siccum) della stessa ditta. La prima in diluizioni dall'1 al 4 per 100, in soluzione di acido cloridrico al 0.2 per 100; la tripsina in soluzione debolmente alcalina (Tripsinum siccum gr. 0.1 su cmc. 30 di soluzione di carbonato di soda al 0.3 per 100).

Senza entrare in particolari, mi limito a ricordare che nella soluzione di pepsina il corpo del parassita viene in breve digerito; i granuli cromatici invece si fanno evidentissimi e resistono a lungo, anche quando il rimanente del corpo del *Neuroryctes* è del tutto distrutto.

Nella tripsina i granuli in un primo tempo appariscono, sebbene indistintamente, però a mano a mano che la digestione progredisce divengono sempre più sbiaditi e poi si dissolvono.

*
* *

Riassumendo: i granuli, i blocchetti che nel *Neuroryctes hydrophobiae* si differenziano con il metodo del Romanowsky ed hanno i caratteri morfologici ed il comportamento della cromatina, danno anche le altre reazioni caratteristiche di tale sostanza nucleare: resistono agli acidi fino ad una certa concentrazione al di là della quale sono distrutti; si disciolgono nelle soluzioni alcaline anche deboli; resistono alla pepsina, vengono invece digeriti dalla tripsina.

Sebbene difficili da eseguire, data la natura dell'oggetto di studio, queste reazioni — per le quali, ripeto, occorre materiale fresco ovvero fissato brevemente in alcool — sono della massima chiarezza.

Io ne ho eseguite anche altre, che pure sono date come specifiche della cromatina, ma su di esse non mi soffermo, sia perchè di alcune il valore è discusso, sia perchè, data la peculiare struttura e le piccole dimensioni del parassita, alcune non le ho potute osservare con quella nettezza che avrei desiderato.

Faccio però notare che le reazioni che ho ora riferito sono le più importanti, tali da autorizzare, insieme cogli argomenti noti, la conclusione che la sostanza in esame è indubbiamente « cromatina », come già io l'aveva interpretata.

Da questa nuova serie di dati di fatto, a me sembra risulti una ulteriore dimostrazione della natura parassitaria dei « corpi della rabbia »; natura parassitaria che ha avuto in questi ultimi tempi autorevolissime conferme.

Non ho creduto superfluo rendere noti questi fatti nella speranza di poter presto addurre ancora altre prove che valgano a dimostrare ancor più luminosamente che la questione della natura dei « corpi specifici » della rabbia è oramai risolta in modo definitivo.

Petrografia. — *Ricerche petrografiche e chimiche sulle formazioni granitiche di Gavorrano* [1]. Nota di ALESSANDRO MARTELLI, presentata dal Socio C. DE STEFANI.

I graniti di Gavorrano ebbero un primo sommario illustratore nel Santi [2], che in essi credette distinguere più varietà a seconda dell'aspetto esteriore. Savi e Meneghini [3] a proposito delle formazioni granitiche della Maremma e dell'Arcipelago toscano, scrivono che nel dicco di Gavorrano il granito tormalinifero passa gradatamente ad un porfido euritico.

Il vom Rath [4] descrive le formazioni granitiche in parola distinguendovi come prevalente un granito normale porfiroide per grossi elementi feldispatici, analogo a quelli dell'Elba, e una varietà tormalinifera minuta, che a guisa di grandioso filone di 65 m. di potenza sarebbe, con direzione est-ovest, incassata quasi verticalmente nell'altro. Fra questa varietà e il granito incassante il passaggio sarebbe graduale, ma nondimeno il vom Rath ritiene che anche a Gavorrano, come nelle analoghe formazioni dell'Elba, si abbia un granito più antico attraversato da uno più recente tormalinifero.

Il Lotti [5] riferisce come il granito costituisca una zona di circa 3 kmq. a oriente e settentrione del paese, e si prolunghi per oltre due chilometri a sud fin presso al villaggio di Ravi, insinuandosi in forma di filone fra i calcari, con uno sviluppo massimo da est a ovest di un centinaio di metri e grado grado decrescente verso Ravi. Il Lotti osserva poi che anche nel granito normale si hanno tormaline e che non si distinguono i limiti fra il granito minuto tormalinifero e quello normale porfiroide; ed escludendo infine che si possa trattare di diverse e non contemporanee formazioni, ritiene che per giustificare l'esistenza di un filone granitico dentro il normale, occorrerebbe ammettere che la seconda eruzione avesse interessato solo la massa granitica preesistente, risparmiando i terreni sedimentari circostanti.

Accenni petrografici a queste rocce con le stesse distinzioni del vom Rath, vennero fatti pure dal Traverso [6], ma uno studio più minuzioso fu

[1] Lavoro eseguito nel Laboratorio di Mineralogia del R. Istituto Superiore di Firenze. Al chiar.mo prof. F. Millosevich, che in questo e in altri lavori chimici petrografici mi ha cortesemente aiutato con i suoi validi consigli, esprimo i più vivi ringraziamenti. A. M.

[2] Santi G., *Viaggio terzo in Toscana.* Pisa, 1806.

[3] Savi P. e Meneghini G., *Geologia della Toscana.* Firenze, 1851.

[4] Rath vom G., *Geognostisch-mineralogische Fragmente aus Italien.* IV. Zeitschr. deutc. geolog. Gesell. Berlin, 1873.

[5] Lotti B., *Sulla geologia del gruppo di Gavorrano.* Boll. R. Com. geol. it. vol. VIII. Roma, 1877. — *Sui depositi ferriferi dell'Elba e della regione littoranea tosco-romana.* Rass. miner. XIV. Torino, 1901.

[6] Traverso S, *Sulle rocce della Val di Trebbia* (*con appendice sui graniti recenti*). Soc. Lig. di Sc. Nat. Vol. VII, Genova, 1896.

compiuto dal Marocchi [1], che distinse e descrisse un granito porfirico, un microgranito tormalinifero e un microgranito micaceo. Nello stesso lavoro, il Marocchi riassume pure brevemente la nota quistione sull'età controversa dei graniti toscani, affermata terziaria da molti (Savi, Pilla e Coquand, Collegno, Pareto, Meneghini, vom Rath, Cocchi, Dalmer, Lotti) e in parte pure corrispondente a quella dei terreni cristallini e paleozoici della Sardegna da altri (De Stefani, Bucca).

I rilievi da me fatti sul posto, m' inducono a riconoscere la giustezza delle osservazioni del Lotti [2] per quanto riguarda la disposizione dicchiforme del granito in rocce mesozoiche ed eoceniche alterate dal contatto, ma mi scosto dal benemerito studioso della geologia toscana nell' affermare, col vom Rath, che il granito tormalinifero forma nella massa del cosidetto granito normale, che più avanti distinguo come granitite porfiroide, un filone mal limitato, è vero, da quello incassante al quale però non fa passaggio graduale, ma chiaramente individualizzato, diretto da est a ovest con una settantina di metri di potenza, con nette apofisi filoniane nella stessa granitite incassante e con intrusioni bene sviluppate anche dentro il calcare a sud-ovest di Gavorrano. Debbo questa nuova e interessante constatazione alla cortesia del Direttore delle note miniere di pirite, il quale mi ha permesso di seguire e di osservare in sua compagnia in un nuovo braccio di galleria lungo l'irregolare contatto mineralizzato fra la formazione granitica e quella calcarea, l' intrusione due volte ripetuta — a m. 460 e a m. 500 dall' ingresso della galleria bassa a sud di Gavorrano — del granito minuto tormalinifero nei calcari, con scisti associati, ritenuti retici dal Lotti, e come tali segnati nella carta geologica d'Italia. Queste intrusioni hanno una potenza di oltre 6-7 m. e si protendono verso nord-ovest per un tratto non ancora determinato e certo maggiore ai 25 m. perchè proprio a tale distanza dal consueto contatto sono attraversate dalla nuova galleria avanzata nella massa sedimentaria.

Non potrebbe più dunque contestarsi la natura filoniana di questo granito minuto, che anche per la sua struttura si accosta ai tipi aplitici filoniani e che — come vedremo — risulta anche chimicamente e quindi magmaticamente ben differenziato dalla granitite. Per la formazione granitica di Gavorrano si dovrebbe quindi ammettere l'esistenza di due successive ed immediate emissioni; la prima granititica più sviluppata e potente in forma di grandioso dicco con una superficie d'affioramento di oltre 3 kmq., e la seconda di tipo aplitico in forma di filone potente 60-70 m. e affiorante da est a ovest a cento metri in linea retta dal paese verso Ravi, con apofisi filoniane strette fino a un minimo di m. 0,05 nella stessa granitite incassante e più

[1] Marocchi E., *Studio sul granito di Gavorrano*. Mem. Soc. Tosc. di Sc. Nat. vol. XV. Pisa, 1897.

[2] Lotti B., *Sull'età e origine dei graniti toscani*. Boll. R. Com. geol. it., vol. XV, 1884. — *Descrizione geologica dell'isola dell'Elba*. Mem. R. Com. geol. it. Roma, 1886.

sviluppate, fino a un massimo constatato di m. 6-7, nei surricordati calcari. Se poi per il non marcato distacco fra le due forme rocciose, si volessero ancora escludere le due distinte emissioni, bisognerebbe per lo meno riconoscere che l'attività pneumatolitica nel consolidamento della granitite si sia esplicata in modo da determinare una particolare struttura e composizione, e una maggior ricchezza di minerali come la tormalina, solo in quella parte che ha conseguito l'aspetto filoniano.

Nei calcari e scisti a contatto si hanno abbondantissime produzioni metamorfiche microlitiche, di clorite, mica, tormalina, granato, epidoto, andalusite e minerali di ferro.

La clorite è prevalente e anche nei materiali di frizione fa parte della massa cloritosa, formatasi pure a spese degli scisti a contatto dei graniti e d'apparenza steatitosa, entro cui sono specialmente disseminati cristalli di pirite e sviluppate le concentrazioni del minerale coltivato tanto a sud-ovest di Gavorrano quanto a nord-est di Ravi.

I cristalli di *pirite* di Gavorrano non vennero ancora descritti. Sono altrettanto belli quanto quelli della vicina Isola d'Elba raggiungono spesso dimensioni lineari di 11-15 cm. e anche superiori.

Le facce sono tutte lucentissime.

Predomina in questi cristalli la forma {100}, talvolta da sola, tal'altra con una o più delle forme {111}, π{321}, π{210}; ma la combinazione dominante e quasi caratteristica è quella di tutte e quattro dette forme.

Le facce di {100} sono quasi sempre nettamente solcate per alternanza con quelle di π{210}. Le facce di una delle forme meno frequenti, il piritoedro π{210}, sono ora striate parallelamente allo spigolo troncato dalla più vicina faccia di cubo, ora normalmente allo spigolo stesso, e non di rado ambedue i sistemi di strie sono presenti nella stessa faccia, ripetendo il carattere tipo C già osservato dal Panichi ([1]) sulla pirite dell'Elba.

Quando nel minerale domina il solo cubo, accade spesso di osservare due o più cristalli in posizione quasi parallela simulando l'aspetto di un solo individuo, le cui facce per altro dànno al goniometro due o più riflessi distinti.

Le forme più frequenti sono dunque:

{100} {111} π{321} π{210}

Sono talvolta presenti ma poco sviluppate:

π{421} {211} π{320}

L'ultima forma venne osservata in un solo cristallo della combinazione {100} π{321} {111} π{210} π{320}, nel quale la π{321} aveva un grande sviluppo.

([1]) Panichi U., *Sulla pirite dell'Elba.* Riv. di Min. e Crist. It. vol. XXXVIII. Padova, 1909.

A conferma di quanto ho affermato, riporto le seguenti misure goniometriche:

Angoli	Valori osservati (medie)	Valori calcolati
100:321	36°,48′	36°,42′
010:321	57,38	57,41
210:321	17, 5	17, 1
210:421	12,37	12,36
211:111	19,19	19,28
320:100	33,23	33,41

Descrivo ora brevemente le due forme petrografiche, sorvolando s . caratteri già notati da altri e insistendo sui particolari nuovi o differenti da quelli espressi in precedenza dai surricordati Autori.

Granitite porfiroide. — Roccia giallo-rosea fino a giallo bruna per alterazione e a grana media ma piuttosto grossa, nella quale, con interclusi di ortose fino a un massimo di 8 cm. di lunghezza, si distinguono macroscopici elementi quarzosi, feldispatici e micacei, distribuiti come nei tipici graniti. Concentrazioni di componenti principali e di tormalina in druse e sferoidi raggiate di cristallini anche di cm. 4-5 di lunghezza, rendono più appariscente il carattere porfiroide già impresso nella roccia dagli interclusi di ortose, senza però consentire, a causa della struttura olocristallina ipidiomorfa, visibile al microscopio, una distinzione marcata con la forma più spiccatamente normale, tanto che non mi sembra possa generalizzarsi per questa roccia la denominazione di porfirica già assegnatale dal Marocchi.

Peso specifico 2,55.

Prevalente è il feldispato potassico, ortose, in estese plaghe fratturate o in piccole liste, talvolta torbido, tal'altra invece assai trasparente, di solito in cristalli semplici e di rado geminati a Carlsbad, con estinzione retta e rifrangenza minore di n del balsamo (1.535). I cristalli porfiroidi si rimarcano dal resto della massa per la loro relativa freschezza e frequenza d'inclusioni microlitiche. In sezione, questo ortose apparisce spesso con i caratteri di microperthite e di micropegmatite anche in plaghe molto estese. Dà luogo a produzioni caoliniche e micacee e presenta inclusioni di biotite, magnetite, plagioclasio, tormalina, zircone e granato. A. D'Achiardi [1] ebbe occasione di avvertire una perfetta analogia cristallografica fra l'ortose del granito di Gavorrano e quello di S. Piero in Campo.

Il feldispato sodico calcico, tendente all'idiomorfismo rispetto al feldispato potassico, è pure abbondante ma molto meno dell'ortose, di cui appare inoltre più fresco sebbene più volte accompagnato da produzioni micacee. Presenta una struttura zonata, talvolta con bordi più acidi, e geminazioni secondo l'albite e meno di frequente albite-Carlsbad e albite periclino.

L'estinzione simmetrica rispetto alla traccia (010), risulta 3°-5° per taluni cristalli e parti più acide di altri.

[1] D'Achiardi A., *Mineralogia della Toscana.* Pisa, 1873.

Rispetto al balsamo si ha:

$$\alpha' \geqq n \qquad \gamma' > n$$

Rispetto al quarzo in contatti favorevoli:

$$\alpha' \overline{\overline{<}}\ \omega \qquad \gamma' < \varepsilon \qquad\qquad \gamma' \geqq \omega \qquad \alpha' < \varepsilon$$

Siamo dunque in presenza di oligoclasio acido.

In altre sezioni geminate secondo l'albite e in talune zone interne del precedente plagioclasio, l'estinzione simmetrica sulla traccia di (010) è 8°-10° e accenna così a termini oligoclasio-andesinici, che vengono confermati dalle seguenti misure in geminati Albite-Carlsbad con massima estinzione 8°-16° e $\Delta = 5°$-$6°$:

+2	+5	−8	−10 ½
+9	+10	−14	−15 ½

Il quarzo è in plaghe allotriomorfe, rotto e in aggregati granulari e quando è associato micropegmatiticamente con l'ortose, fa ritenere che la sua consolidazione s'iniziasse quando quella dell'ortose non era ancora compiuta.

È ricco d'inclusioni liquide, molte delle quali percettibili solo a forte ingrandimento, e ancor più d'inclusioni cristalline microlitiche di mica bruna, bianca e cloritizzata, di feldispato polisintetico, di tormalina, zircone, epidoto, granato, apatite e granuli di magnetite e titanite. Scarse sezioni con estinzioni ondulate.

La biotite è abbondante in grosse sezioni, intensamente pleocroica:

$\mathfrak{a}$ = giallo verdognolo pallido
$\mathfrak{b} = \mathfrak{c}$ = bruno intenso

spesso verdastra per alterazione in clorite, e quando questa è molto sviluppata e con debole pleocroismo dal verdiccio pallido al verde oliva, vi si associa pure parallelamente. In laminette isolate dalla roccia ho accertato un angolo degli assi ottici così piccolo, da fare avvicinare molto la figura d'interferenza a quella delle sostanze uniassiche. Inclusioni solide come nel quarzo.

La muscovite, sebbene accessoria, si mostra pure come originaria, molto fresca, con debole assorbimento dei raggi paralleli alla più facile sfaldatura, vivaci colori di polarizzazione, e a grande angolo assiale.

Fra gli elementi accessori, oltre quelli già citati e inclusi nei costituenti principali della roccia, il più importante per la sua frequenza e sviluppo d'individui, è la tormalina, nera lucente per riflessione, bruna e con differente colore in margine per trasparenza, a forte dicroismo:

ω = giallo bruno scuro
ε = giallo chiarissimo quasi incolore,

e tinte di polarizzazione brune nella massa principale e verdastre ai bordi.

Delle rocce granitiche di Gavorrano mancava l'analisi chimica. I risultati da me ottenuti dall'analisi di un campione a grana uniforme di questa granitite sono i seguenti, e li riporto insieme con le riduzioni a 100 e relativi rapporti molecolari per il calcolo delle formule magmatiche secondo il Loewinson-Lessing e l'Osann:

Risultato analisi		Analisi a 100	Rapporti molecolari			Rapporti molecolari	
						× 100	a 100
Perdita per arrov.	0,72	—					
SiO^2	72,13	72,33	1,2096			120,55	79,83
TiO^2	0,44	0,44				0,55	0,36
Al^2O^3	11,28	11,32	0,1110	0,1415		11,10	7,35
Fe^2O^3	4,87	4,88	0,0305			3,05	2,02
FeO	0,51	0,51	0,0071			0,71	0,47
CaO	1,71	1,71	0,0305	0,0458		3,05	2,02
MgO	0,33	0,33	0,0082		0,1576	0,82	0,54
K^2O	4,54	4,55	0,0484	0,1118		4,84	3,21
Na^2O	3,92	3,93	0,0634			6,34	4,20
	100,45	100,00				151,01	100,00

Formula magmatica Loewinson-Lessing:
$1{,}57\,\overline{R}O$; $1{,}41\,R^2O^3$; $12{,}09\,SiO^2 = 1{,}11\,\overline{R}O$; R^2O^3 ; $8{,}57\,SiO^2$
$R^2O : RO = 1 : 0{,}41$ $K^2O : Na^2O = 1 : 1{,}31$ $\alpha = 4{,}16$ $\beta = 24{,}6$

Formula magm. Osann:
$S_{79,83}\,A_{7,41}\,C_{-0,06}\,F_{5,47}$
$N_{6,2}\,a_{11,56}\,c_{0,04}\,f_{8,53}$

Granito minuto tormalinifero di tipo aplitico. — Roccia bianco giallognola a grana molto minuta, con piccoli cristalli di tormalina sparsi fittamente nella massa senza concentrazioni d'importanza. Pel suo aspetto criptocristallino talora con elementi appena macroscopici venne già descritto come microgranito. L'uniformità della roccia sembra rimaner costante in tutto il suo giacimento.

Peso specifico 2,6-2,7. Roccia dura e compatta nelle masse meno superficiali.

Al microscopio comparisce una struttura cristallina ipidiomorfa, che si scosta alquanto da quella definita dal Rosenbusch panidiomorfa granosa, perchè nel plagioclasio e nella mica si avverte una manifesta tendenza all'iodiomorfismo rispetto al quarzo e ortose allotriomorfi e solo con rari accenni ad individualizzarsi.

Non si tratta di un'aplite peculiare, per quanto presenti strettissime analogie con le apliti tipiche con tormalina descritte dal Rosenbusch e anche chimiche oltre che petrografiche con quelle già note dell'Elba, ma di un granito di tipo aplitico-filoniano, reso manifesto dalla generale uniformità della microstruttura determinata specialmente dai due minerali prevalenti, il quarzo e l'ortose, reciprocamente inclusi e talora anche micropegmatiticamente concresciuti, dalla notevole retrocessione della mica e mancanza di elementi essenziali colorati. Indizi di azioni dinamiche risentite dalla roccia si hanno nella frequente frantumazione del feldispato e del quarzo,

nelle non rare estinzioni ondulate di quest'ultimo e nell'aggregato microgranulare che circonda gli elementi di maggiore sviluppo.

Il feldispato sodico calcico ha anch'esso produzioni micacee ma meno abbondanti dell'ortose, sempre prevalente fra i feldispati; è di solito geminato secondo l'albite e molto di rado secondo Albite Carlsbad. Le estinzioni simmetriche alla traccia (010) mi hanno dato valori oscillanti 6°-8° e 8°-10° i quali attestano la presenza di termini oligoclasi-andesinici, confermata dalla prova del Becke che dà questo schema di rifrazione rispetto al quarzo:

$$\alpha' \geqq \omega \qquad \gamma' = \varepsilon \qquad \gamma' > \omega \qquad \alpha' < \varepsilon$$

La mica è muscovite, poco diffusa ma talora in lamine relativamente sviluppate, con forte assorbimento dei raggi paralleli alla direzione di più facile sfaldatura, spesso alterata e con bellissime inclusioni di tormalina, zircone, granato, epidoto, sitanite e microscopiche granulazioni magnetitiche, minerali quasi tutti accessori, i quali si ritrovano pure con la mica inclusi nel quarzo e nei feldispati specialmente ortoclasici.

La tormalina è in piccoli cristallini prismatici spesso pure ben terminati alle estremità, fortemente dicroici, e — sebbene minutissimi — sempre meglio individualizzati che non nelle sezioni della granitite. Il Marocchi, nella particolareggiata descrizione di questa roccia, tende a porre in evidenza la probabile origine pneumatolitica di questa tormalina.

Dalla seguente analisi risaltano le differenze chimiche e magmatiche fra questo granito minuto e la granitite descritta, e le corrispondenze notevoli con le analisi dei graniti aplitici riportate dall'Osann:

Risultato analisi		Analisi a 100	Rapporti molecolari			Rapporti molecolari × 100	Rapporti molecolari a 100
Perdita per arrov.	0,72	—					
SiO^2	73,62	74,01	1,2335			123,35	81,48
TiO^2	tracce	—				—	—
Al^2O^3	12,32	12,38	0,1214	0,1391		12,14	8,02
Fe^2O^3	2,82	2,84	0,0177			1,77	1,17
FeO	0,60	0,60	0,0083			0,83	0,55
CaO	0,61	0,61	0,0109	0,0264		1,09	0,72
MgO	0,51	0,51	0,0072		0,1413	0,72	0,48
K^2O	5,57	5,60	0,0596	0,1149		5,96	3,93
Na^2O	3,43	3,45	0,0553			5,53	3,65
	100,20	100,00				151,39	100,00

Formula magmatica Loewinson-Lessing:
$1{,}41\, \overline{R}O\, ;\ 1{,}39\, R^2O^3\, ;\ 12{,}33\, SiO^2 = 1{,}01\, \overline{R}O\, ;\ R^2O^3\, ;\ 8{,}87\, SiO^2$
$R^2O : RO = 1 : 0{,}23 \quad K^2O : Na^2O = 1 : 0{,}92 \quad \alpha = 4{,}41 \quad \beta = 22{,}7$

Formula magm. Osann:
$S_{81,48}\, A_{7,58}\, C_{0,44}\, F_{2,48}$
$N_{6,2}\, a_{14,43}\, c_{0,83}\, f_{4\ 72}$

INDICE DEL VOLUME XVIII, SERIE 5ª. — RENDICONTI

1909 — 2° Semestre.

INDICE PER AUTORI

A

B

Q

R

S

T

V

Z

INDICE PER MATERIE

E

F

E. M.

ERRATA-CORRIGE

A pag. 444 nella fig. 5, invece di β^2 legg. β^2A.

Publicazioni della R. Accademia dei Lincei.

Serie 1ª — Atti dell'Accademia pontificia dei Nuovi Lincei, Tomo I-XXIII.
Atti della Reale Accademia dei Lincei. Tomo XXIV-XXVI.

Serie 2ª — Vol. I. (1873-74).
Vol. II. (1874-75).
Vol. III. (1875-76). Parte 1ª TRANSUNTI.
2ª MEMORIE *della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.*
3ª MEMORIE *della Classe di scienze morali, storiche e filologiche.*
Vol. IV. V. VI. VII. VIII.

Serie 3ª — TRANSUNTI. Vol. I-VIII. (1876-84).
MEMORIE *della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.* Vol. I. (1, 2). — II. (1, 2). — III-XIX.
MEMORIE *della Classe di scienze morali, storiche e filologiche.* Vol. I-XIII.

Serie 4ª — RENDICONTI Vol. I-VII. (1884-91).
MEMORIE *della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.* Vol. I-VII.
MEMORIE *della Classe di scienze morali, storiche e filologiche.* Vol. I-X.

Serie 5ª — RENDICONTI *della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.* Vol. I-XVIII. (1892-1909). 2° Sem. Fasc. 12°.
RENDICONTI *della Classe di scienze morali, storiche e filologiche.* Vol. I-XVII. (1892-1908).
MEMORIE *della Classe di scienze fisiche, matematiche e natura[li].* Vol. I-VII. Fasc. 11°.
MEMORIE *della Classe di scienze morali, storiche e filologiche.* Vol. I-XII.

CONDIZIONI DI ASSOCIAZIONE
AI RENDICONTI DELLA CLASSE DI SCIENZE FISICHE, MATEMATICHE E NATURALI DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

I Rendiconti della Classe di scienze fisiche, matematich[e] e naturali della R. Accademia dei Lincei si pubblicano du[e] volte al mese. Essi formano due volumi all'anno, corrispon denti ognuno ad un semestre.

Il prezzo di associazione per ogni volume e per tutt[a] l'Italia di L. **10**; per gli altri paesi le spese di posta in più.

Le associazioni si ricevono esclusivamente dai seguent[i] editori-librai:

ERMANNO LOESCHER & C.° — *Roma, Torino* e *Firenze.*
ULRICO HOEPLI. — *Milano, Pisa* e *Napoli.*

RENDICONTI — Dicembre 1909.

INDICE

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

Seduta del 19 dicembre 1909.

MEMORIE E NOTE DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

(*) Questa Nota verrà pubblicata in un prossimo fascicolo.

E. Mancini *Segretario d'ufficio, responsabile.*

Abbonamento postale.